This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

NEDL TRANSFER
HN 6SLE N

Digitized by Google

KH 127

HARVARD UNIVERSITY

LIBRARY OF THE

PHYSICS RESEARCH
LABORATORY

THE GIFT OF

THEODORE LYMAN

DIRECTOR OF THE
JEFFERSON PHYSICAL LABORATORY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Theodore Lyman

September

1899.

Digitized by Google

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

PHOTOGRAPHISCHEN CHEMIE

UND

PHOTOCHEMIE

VON

ALEXANDER LAINER

K. K. PROFESSOR

AN DER K. K. GRAPHISCHEN LEHR- UND VERSUCHSANSTALT IN WIEN.

I. THEIL:

ANORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITE AUFLAGE.

R. LECHNER (WILH. MÜLLER)

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG IN WIEN.

1899.

Digitized by Google

KH 127

HARVARD COLLEGE
1941
LIBRARY

Physics Research
Library

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,
bleiben vorbehalten.

Digitized by Google

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage des Lehrbuches der photographischen Chemie und Photochemie sind zehn Jahre verflossen. Innerhalb dieser Zeit hatte die photographische Literatur in technischer, optischer und chemischer Hinsicht außerordentliche Fortschritte zu verzeichnen. Es wurde daher nothwendig, den Inhalt der ersten Auflage des genannten Lehrbuches einer vollständigen Umarbeitung zu unterziehen und denselben gleichzeitig bedeutend zu erweitern.

Die erste Abtheilung des Buches umfasst in gedrängter Form die Einführung in das Studium der Chemie. Die zweite Abtheilung behandelt die Ametalle und Metalle und deren Verbindungen, sowohl in photographisch-chemischer als auch in photochemischer Hinsicht. — Bei der Besprechung der Elemente und deren Verbindungen wurde stets auf die photographische Verwendbarkeit derselben hingewiesen, wodurch das Buch an vielen Stellen den Charakter einer photographisch-chemischen Technologie erhielt und zwar umsomehr, als außer dem Chemismus der photographischen und graphischen Verfahren auch deren technische Durchführung Erwähnung fand.

Möge die zweite Auflage sich die früheren Freunde bewahren und neue erwerben.

Wien, im Februar 1899.

Alexander Lainer.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

I. Abtheilung.

Einführung in das Studium der Chemie.

Seite

1. Eintheilung der Naturwissenschaften, Physik und Chemie . . 1
   Naturkunde, Naturgeschichte, Naturlehre, Analyse 1
   Anorganische und organische Chemie, analytische Chemie, Technologie, chemische Processe 2
2. Die Elemente 5
   Atomgewichts-Tabelle, Metalle und deren Eigenschaften 5
   Ametalle 8
3. Atome, Molecüle, chemische Verbindungen, Formeln 9
4. Chemische Gleichungen und Stöchiometrie 12
5. Affinität, Reduction, Photographie, Photochemie, Photographische Chemie 13
6. Valenz, Äquivalenz 15
7. Eintheilung und Bezeichnungsweise der chemischen Verbindungen 18
   a) Binäre Verbindungen. Wasserstoffverbindungen, Haloidsalze 19, Oxyde 19, Sulfide 19
   b) Ternäre Verbindungen. Hydrate 22, Säuren 23, Salze 24
8. Periodisches System der Elemente 28

II. Abtheilung.

Photographische Chemie und Photochemie.

A. Die Ametalle.

1. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon. **Wasserstoff** 32, **Sauerstoff** 33, Ozon 33, Bleichen alter Drucke und schwefelgetonter Photographien. Oxyde des Wasserstoffes, Wasser 35, Wasser in der Photographie, hartes und weiches Wasser, Wasserproben, Wasserstoffsuperoxyd 37, Zerstören von Fixiersalz, Bleichen, Emulsion, Stickstoff 38. Oxyde 38, Salpetersäure 39

   Metallätzungen:

   a) Technische Grundlage für Metallätzungen und Flachdruck. 1. directes Zeichnen, 2. Umdruckverfahren, 3. das directe photographische Copierverfahren, 4. Chromatalbuminverfahren, Emailverfahren für Autotypie, Zinkhochätzung für Strichmanier, Flachdruck (Lithographie und Photolithographie), Lichtdruck.

   b) Chemische Grundlagen der Ätzungen mit Salpetersäure 43
   Recepte für Steindruck 45

   Eintheilung der Vervielfältigungstechnik:

   Verbindungen des Stickstoffes mit Wasserstoff, Ammoniak 47, Hydroxylamin zur Analyse 48, als Entwickler, Reduciersalz und Wiedergewinnung des Silbers aus photographischen Rückständen mittelst desselben 55

   Helium, **Argon**, Luft, Luftfeuchtigkeit, Bedeutung für die Copierverfahren 57

Digitized by Google

Seite

2. Schwefelgruppe: Schwefel, Selen, Tellur. **Schwefel** 58, Schwefeldioxyd 59, schweflige Säure 59, in Fixierbädern, Hydroschweflige Säure, deren Salze als Entwickler 59 Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure 60, Pyroschwefelsäure, Thioschwefelsäure im Fixiersalz, Überschwefelsäure 63, deren Salze zur Abschwächung harter Negative, Dithionschwefelsäure 64, Jodstärkekleister, Schwefelwasserstoff 64. Analytische Reactionen: Sulfide, Sulfite, Thiosulfate 65, **Selen** 65, Telektroskop von Szczepanik, **Tellur** 67

3. Halogene: Chlor, Brom, Jod, Fluor 67. **Chlor** 67, Einwirkung auf Photographien, Chlorwasserstoff 68, Salzsäure, Königswasser, unterchlorige Säure 69, Eau de Javelle, Zerstörung der letzten Spuren von Fixiernatron, Chlorsäure 70, Überchlorsäure, Chlorige Säure, Chlorschwefel 70, **Brom** 70, Wiederherstellung vergilbter Matrizen, Jod 71, Jodtinctur in Entwicklern, Jodwasserstoffsäure 73, **Fluor** 73, Flussäure 74, Mattätzen des Glases 74

hosphorgruppe: P, As, Sb. **Phosphor** 77, Phosphorsäuren 77, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure 78, **Arsen** 79, **Antimon** 79, Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz zur Verstärkung 79

5. Kohlenstoffgruppe: B, C, Si, Ge. **Bor** 80, Borsäure 80 in Entwicklern und Fixierbädern, **Kohlenstoff** 80, Graphit, Amorphe Kohlen 81, Ruß, Druckfarben, Kohlendioxyd 83, Schwefelkohlenstoff 84, Cyanverbindungen, Blausäure, Rhodanwasserstoff, **Silicium** 85, Siliciumdioxyd, Krystalloide, Colloide, Germanium 86

B. Metalle.

Vorkommen der Metalle, Gewinnung 86, Elektrolyse 87

Verwertung der Galvanoplastik in den graphischen Techniken 87

a) Arbeiten mit schon vorhandenen Druckplatten 87

1. Hochplatte als Depotplatte, 2. Tiefdruckplatte, 3. Verstählen, 4. Vernickeln, 5. Vermessingen von Stereotypien, 6. Verkupfern . . 88

b) Directe Herstellung einer Druckplatte mittelst Galvanoplastik . . . 89

1. Glatte Kupferplatten, 2. Galvanographie, 3. Stilographie, 4. Galvanokaustik, 5. Glyphographie, 6. Photogalvanographie, 7. Naturselbstdruck, 8. Elektrotypie, 9. Herstellung eines Druckgalvanos, 10. Herstellung von Umgebungs- und Touristenkarten, 11. Verfahren der Photogalvanotypie 90

c) Correcturen einer Landkarte-Kupferdruckplatte mittelst Galvanoplastik 90

Correctur der Tiefdruckplatte und Hochdruckplatte 90

Princip der Herstellungs-Methoden von photographischen Negativen und positiven Copien 90

a) Negativprocesse 91

1. Collodionverfahren: a) nasse Collodionverfahren, b) Bromsilber-Collodionemulsionen 91

2. Gelatineverfahren 91

b) Positivprocesse 92

1. Erzeugung von positiven Copien mit Silbersalzen unter Einwirkung des Lichtes 92

α) Directe Copien ohne Entwicklung, Albuminprocess, Chlorsilber-Emulsionspapiere, Celloidinpapiere, Rembrandtpapiere, Aristopapiere, Protalbinpapiere, Photoxylographie 92

β) Positive Copien, erzeugt mittelst Entwicklung, Chlorsilber-, Bromsilber-Gelatine-Emulsionsverfahren, Stereoskopbilder etc., Ferrotypie 92

2. Erzeugung von positiven Copien unter Einwirkung des Lichtes, aber ohne Silbersalze: Lichtpausverfahren, Pigmentverfahren, Platinotypie 93

Digitized by Google

Seite

3. Erzeugung von positiven Copien ohne Einwirkung des Lichtes und ohne Silbersalze mit Druckerschwärze 93
1. Die graphischen Künste in engerem Sinne 93
Kupfer- oder Stahldruck, Holzschnitt, Steindruck (Kreideverfahren, Gravierverfahren, Ätzmanier, Autographie etc.)
2. Die photomechanischen und photochemischen Reproductionsverfahren 94
Photolithographie 94
Lichtdruck 95
Farbenlichtdruck, Autotypie, Chromotypographie, Dreifarbendruck, Photogalvanographien 95
Heliogravure 96
Leimtypie 96

1. Alkalimetalle K, Rb, Cs, Na, Li.

Kalium 96, Laugen in Entwicklern, Ablackieren, Kaliumnitrat zu Blitzpulvern, Ferrotypie, Kaliumnitrit zu haltbar gesilberten Albuminpapieren 97, Schwefelleber zur Fällung von Schwefelsilber aus Fixierbädern 99, Kaliummetabisulfit zur Conservierung von Entw., Kaliumchlorat zu Blitzpulver, Kaliumbromid als Verzögerer 101, Jodkalium zur Abschwächung von Negativen 101, Jodtincturen zur Verstärkung von Negativen, Kaliumcyanid als Fixiermittel 104, Rhodankalium zu Tonbädern 105, Kaliwasserglas im Lichtdruck, Kaliumcarbonat in Entwicklern 106. Rubidium; Cäsium . . . 107
Ammonium; Nitrat zu rauchschwachem Blitzpulver, Schwefelammonium zu analytischen Zwecken, Salmiak 108, Bromammonium 109, Grünschleier, Jodammonium, Rhodanammonium 109 zu Fixierbädern, Ammoniumcarbonat 110
Natrium 110, Natronlauge, Laugenstein 111, Schwefelnatrium, Glaubersalz, Natriumsulfit des Handels, Bedeutung in der Photographie, Natriumbisulfit 112, Natriumthiosulfat oder Fixiersalz, Prüfung auf Spuren Fixiersalz 115
Chemisches Princip der photographischen Fixierprocesse 117
Allgemeine Processe, Zerstörung der letzten Spuren von Fixiernatron 117
a) Negativ-Fixierbäder 118
Princip für die Herstellung eines klaren sauren Fixierbades . . . 119
Recept für das saure Fixierbad, Eigenschaften desselben 120
Gemischtes Alaun- und Fixierbad ohne Trübung 123
b) Positiv-Fixierbäder, Vermeidung von Pockenbildung 125
Auswaschen der Copien, Ausbleichen der Copien 128
Quantitative Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten, Hyposulfaten . . 129
Natriumchlorid 129, Eau de Labarraque, Phosphate, Borax Lacke, Na-Carbonat oder Soda, Bicarbonat 131
Lithium, Salze desselben. — Lichtempfindlichkeit der Alkalioxydulsalze 132

2. Erdalkalimetalle Ba, Sr, Ca.

Baryum, Hydrat, Nitrat, Sulfid, Leuchtstein, Sulfat, Barytpapiere, Glanzweiß, Baryumsulfat-Emulsionen. — Chlorid, Carbonat zu Tonbädern 133
Strontium und dessen Salze 134
Calcium 135, Kalkwasser, Sulfid (Balmain'sche Leuchtfarbe), Sulfat (Gips), Calciumsulfit und -bisulfit, Chlorid als Trockenmittel, Chlorkalk, Calciumcarbonat, Solenhofener Kalkstein 137, Analysen desselben, Theorie der Lithographie; Calciumsilicat, Glas, Crown- und Flintglas, Objective, Dunkelkammerglas, Kupferoxydulglas, Emailbilder, Emailfarben, Glastinte, Glasversilberung, Glaskitt 143

Digitized by Google

3. Magnesiumgruppe Mg, Zn, Cd, Hg, Be.

Seite

Magnesium, Blitzpulver für gewöhnliche und orthochromatische Aufnahmen. Magnesiumverbindungen 146

Zink Für Zinkätzung, Prüfung, Legierungen, Ersatz für Lithographie, Kalksinter-Zinkplatten, anastatischer Druck, Zinkstaub zur Fällung des Silbers aus Fixierbädern. Zinkoxyd, Zinkweiß, Chlor-, Brom-, Jodsalze 147

Cadmium 154, Jodierungssalze, nasses Collodionverfahren, Jodierungen, Wechselwirkungen im Silberbade. — Theorie des Lichtes, Undulationstheorie, photochemische Zersetzung 155

Quecksilber 157. Amalgame, Daguerreotypie. Lippmann'sche Photographie, Mercuro- und Mercuriverbindungen, Mercuronitrat mit organischen Substanzen gibt nach der Belichtung ein latentes Lichtbild 160, Entwicklung desselben, Mercurichlorid oder Sublimat, Verstärkungsprocess 163, Alabasterflüssigkeiten, Zauberphotographien, Sublimat zu der Präparation von Platinpapieren; röthliche Tonung der Sepiaplatinbilder. Mercurographische Ätzmethoden 166. Lichtempfindliche Schichten mit Quecksilberchlorid und Kaliumbicarbonat auf Stärkepapier. Mercurojodid-Lichtempfindlichkeit, Mercurijodid 168, Quecksilberkalium zur Verstärkung, Quecksilberthiosulfat. Organische Quecksilbersalze 168

Beryllium 169

4. Erdmetalle Al, Ga, Jn, Th, Sc, Y, La, Yb, Ti, Zr, Ce, (Ne, Pr, Sa) Th, V, Nb, Ta, Gd.

Aluminium 169, Aluminiumblitzpulver, Algraphie, Lichtdruck, Alaune 171, Wechselwirkung mit Natriumthiosulfat. Rhodanaluminium, Aluminiumchlorid, Platinbäder, Ultramarin 173

Gallium 173, **Indium** 173, **Titan** 174

Thallium, Thalliumglas, Thalliumsalze, deren Lichtempfindlichkeit 174

Zirkon, Zirkonlicht 175

Cer, Photochemische Eigenschaften der Cersalze 175

Vanadin, Photochemische Eigenschaften der Vanadinverbindungen 175

5. Eisengruppe Fe, Ni, Co, -Mn, Cr, Mo, -W, U.

Eisen 177, Ferrihydrat, Rost, Ferronitrat, Ferrotypie, Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydulammon 179, physische Entwicklung, Fällung von Goldsalzen 180, Ferrochlorid, Ferrichlorid 181, Heliogravure 181, Steinheliogravure 182, Lichtempfindlichkeit von Eisenchlorid, Eisenrhodanid 183

Cyanverbindungen des Eisens 183, gelbes Blutlaugensalz 184, Ferrocyankalium. Ferrocyanuran, Pelletdruck, Berlinerblau, Ferrocyansilber 185, Nitroprussidnatrium, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, Cyanotypie, Ferricyansilber 186, Kupferferricyanid, Abschwächung mit rothem Blutlaugensalz nach Farmer 187, Bleiverstärkung 187, Erzeugung färbiger Negative oder Diapositive 187 (gelb, braun, rothgelb, grün, kupferroth, rothbraun, dottergelb, orangegelb), Emailphotographie 187

Lichtpausen mit Eisensalzen 188, Cyanotypie-Recepte, Chrysotypie, Callitypie, Holsatiapapier, Platinotypie, Tintenprocesse 190, Pellet'sche Gummi-Eisenverfahren 190

Nickel, Nickelgalvanos für den Buchdruck, Nickelsalze, Nickeloxalat und dessen Lichtempfindlichkeit 191

Kobalt, galvanischer Kobaltüberzug, sympathetische Tinte, Wetterblumen, Kobaltsalze und deren Lichtempfindlichkeit 192

Digitized by Google

Seite

Mangan, Oxyde und Hydrate, Kaliumpermanganat, Mangansulfat in der Photolithographie, Lichtempfindlichkeit der Manganverbindungen, Lumières Recepte und Experimente organischer Mangansalze . . . 194

Chrom 202, Oxyde, Hydrooxyde, Salze, Alaun, Rhodanchrom, Chromsäureverbindungen 203, Chromtrioxyd 204, dessen Wirkung auf thierische Gewebe und als Ätzmittel, Chemismus der Chromatphotographie 205, Chromate in Platinpapieren, Chromate in Silbercopierpapieren, Rembrandt-Celloidinpapier 206, Abschwächung von Copien 206, Kaliumchromat 207, Kaliumdichromat 208, Natriumdichromat, Chromatvergiftungen, Behandlung derselben nach Dr. Richardson. Natriumdichromat, Ammoniumdichromat, Lichtdruckrecepte, Chromichromat 211, Eigenschaften der Chromatgelatine 212

Chromatphotographie 215

I. Kaliumbichromat und Papier: Lichtpausverfahren, Anilindruck . . 215

II. Kaliubichromat und Leim 217

A) 1. Pigmmentdruck 217

2. Woodburydruck 219

3. Heliographie 220

a) Durch Aufquellung der Chromatgelatine 220

Photo-Engravingverfahren 220

Pretsch-Methode 220

b) Methoden durch Auflösung der Chromatgelatine mit heißem Wasser 221

Photogravure nach Despaquis 221

Photo-Blaudruck nach Woodbury 221

Ives Photo-Blockmethode, Photo-Engravingverfahren . . . 221

c) Methoden, wo die belichtete Chromatgelatine als Deckgrund beim Ätzen benützt wird 221

Klič-Methode, Emailprocess 221

4. Photolithophanie 222

5. Leimtypie 222

B) 1. Lichtdruck 223

2. Glasdruck 223

3. Photolithographie 223

4. Photochemigraphie 223

III. Bichromate und Eiweiss 224

Chromalbuminverfahren 224

IV. Bichromate mit Zucker, Honig und anderen Kohlehydraten, Emailphotographie, Duplicatnegative, Anthrakotypie, Negrographisches Lichtpausverfahren: Photochemigraphie ohne Übertragung, lineare Heliogravure 225

Molybdän, Oxyde, Säuren, Salze, Lichtempfindlichkeit, molybdänsaures Ammon 226

Wolfram, Oxyde, Salze, Photochemie der Wolframate 227

Uran, Oxyde, Salze, Uranverstärker für Collodion- und Bromsilber-Gelatinenegative, Tonbäder für Bromsilberdrucke und Platindrucke — Urancollodion, Wothlytypie, Uranylbromidpapier 228

6. Zinngruppe (Sn, Pb, Bi, Ag, Cu).

Zinn 230, Oxyde, Säuren, Salze, Photochemie der Zinnsalze, Lichtpausprocess mit Zinnsalzen 234

Blei 234, Oxyde, Bleinitrat, Bleiverstärker, Bleisalze, Kremsenweiss . . . 237

Wismut 237, Legierungen, Oxyde, Salze, Photochemie der Wismutsalze . . 238

Silber 238 Erze, Gewinnung, Reindarstellung, Eigenschaften. colloidales Silber, Carey-Lea allotropisches, mittleres und gewöhnliches Silber. Oxyde, ... 240

Digitized by Google

Seite

Silbernitrat: Eigenschaften, Silberflecke, Löslichkeit, Doppelverbindungen, Darstellung, Eigenschaften, Verunreinigungen 240

Entwicklung der Photographie mit Silbersalzen 246, Positiv- und Negativprocess, Daguerreotypie 247, Talbotypie 248, Collodionverfahren 249, Präservative, Bromsilbergelatine-Emulsion 250, Bromsilber-Collodion-Emulsionsprocess, Entwicklung des Trockenplattenprocesses. Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen 252, Albumin-Collodion-Aristopapiere, Protalbin- und Rembrandtpapiere 252, Photochromie (Seebeck, Niépce, Poitwin, Zenker, Wiener, Lippmann, Lumière), Dreifarbendruck, Vidals photochromoskopische Bilder, Photochromoskop von Ives, Joly; Selle und Lumières photochrome Positive 252

Eigenschaften der photographisch wichtigen Silberhaloidsalze 253

Silberchlorür, Silberchlorid 253

Chemie der Silbercopierverfahren 256

a) Auscopierprocesse 256, Zersetzung von Silbernitrat mit org. Stoffen, Reduction von Chlorsilber im Lichte 256. Chemie des Positivsilberbades 258, Analyse des Silberbades 259, Recepte für Celloidin- und Aristopapiere 260

b) Entwicklungsprocesse 260, Chlorsilbercollodien mit saurer Entwicklung, saure Chlorsilbergelatine-Emulsion, Chlorbrom-Emulsion . 261

c) Chemie der Tonungsprocesse 261

d) Chemie der Fixierung 261

Chlorsilber beim Lichtkupferdrucke 261

Silberbromür, Silberbromid, Modificationen 261

Bromsilbergelatine-Emulsionen 263

Chlorbromsilber-Gelatine, verschiedene Tonungen 263

Lichthofbildung, Sandellplatten 264

orthochromatische Platten, Solarisation 264

Chemische Processe bei der Belichtung und Entwicklung von Trockenplatten:

Silberbromürtheorie, Theorie von Liesegang, Hodgkinson, Carey Lea, Namias; Silberkeimtheorie von Abegg 265

Entwicklung fixierter Platten 266

Fixieren, Verstärken 267

Silberjodür, Silberjodid 267

nasses Collodionverfahren, Negativsilberbad, Chemismus 269, Fixieren, Verstärken, Abschwächen 269

Rationelles Sammeln und die Verarbeitung silberhaltiger Rückstände 270

Kupfer 270, Legierungen, Kupferdruckplatten, Autotypie, Rosettenkupfer, Ätzflüssigkeit, Hochätzungen, Entwicklung von bromürten Kupferplatten. Kupferoxydul 272, Kupferoxyd 273, Cuprohydrat, Cuprihydrat, Cuprinitrat, Kupfersulfür, Kupfersulfid, Kupfersulfat 273, Verkupfern, Kupferchlorür, Lichtempfindlichkeit desselben, Kupferbromür, Kupferjodür, Kupferchlorid 275 (Kupfernitrat und Tartrat), Eisenchlorid und Kupferchlorid zur Bilderzeugung nach Obernetter, Kupferbromid 277, Scheel'sches Grün, Kupfercarbonat 277

7. Edelmetalle Au, Pt, Ir, Os, Pa, Rh, Ru.

Gold 278, Gewinnung, Fällungsmittel, Legierungen, Münzen, Goldoxydul, Goldoxyd, Aurohydrat, Aurihydrat, Aurate, Schwefelgold, Natriumaurosulfit, Natriumaurothiosulfat, Kaliumaurocyanid, Ammoniumgoldsulfocyanür, Goldchlorür 281, Goldchlorid, Chlorwasserstoffgoldchlorid, Kaliumgoldchlorid, Natriumgoldchlorid, neutrale Goldvorrathslösungen,

Digitized by Google

Seite

Goldtribromid 285, Goldbromür, Bromwasserstoffgoldbromid, Goldjodür, Goldjodid 285
Analyse der Goldsalze 285
Photographische Gold-Tonbäder 286
Saure, neutrale und alkalische Goldbäder, Theorie 288
Rhodanbäder 289, Recepte, Blautonbad 289
Fixiertonbäder 289
Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Tonbädern 291
Platin 291, Oxyde, Sulfide, Chlorür, Kaliumplatinchlorür 202, Ammoniumplatinchlorür, Natriumplatinchlorür, Platinotypie, Verstärkung von Platindrucken 293, Platintonung von Mattcelloidinpapieren 293, Platinchlorid 295, Kaliumplatinchlorid, Platinrückstände . . 296
Iridium, Tonbäder 297
Osmium, Chlorosmiumammonium zur Tonung 297
Palladium, Palladiumchlorür, Kaliumpalladiumchlorür, Tonbäder, Palladiumchlorid 298
Rhodium, Rhodiumchlorid 299
Ruthenium 299
Tabelle der Atomgewichte nach dem Chemiker-Congress 1898 300
Alphabetisches Inhaltsregister 301
Correcturen 305

Digitized by Google

Digitized by Google

Erste Abtheilung.

Einführung in das Studium der Chemie.

1. Eintheilung der Naturwissenschaften, Physik und Chemie.

Die Natur, das ist die uns umgebende Körperwelt, wird nach einer zweifachen Richtung hin dem Studium unterzogen.

Die Naturkunde beschreibt: 1. die Körper in der Form und dem Zustande, in welchem sie vorgefunden werden, und classificiert sie; 2. lehrt sie die Naturerscheinungen kennen, welche den momentanen Zustand der Körper vorübergehend oder bleibend ändern.

Die Naturkunde zerfällt demnach in die Naturgeschichte (Naturbeschreibung), hierher gehört die Botanik, Zoologie, Mineralogie und Geologie, und in die Naturlehre. Letztere trennt man in zwei Wissenschaften:

a) in die Physik,
b) in die Chemie.

Unter Physik versteht man die Lehre von den äußeren oder Zustandsänderungen; die Chemie ist die Lehre von den inneren oder Stoffänderungen.

Die Verwandlung eines Stahlstabes in einen Magnet ist eine Zustandsänderung, sie gehört in das Gebiet der Physik, der Stoff wird nicht verändert; anders verhält es sich aber, wenn man gewöhnliches Eisen längere Zeit feuchter Luft aussetzt; es rostet und verwandelt sich in einen braunen Körper, der vom ursprünglichen Eisen total verschieden ist, es hat eine Stoffveränderung stattgefunden; die Erforschung solcher Erscheinungen gehört dem Gebiete der Chemie an.

Die in der Natur vorkommenden Körper bestehen zum Theil nur aus einem nicht mehr weiter theilbaren Stoffe, z. B. das Gold, Silber, Platin, das Kupfer, Eisen, der Schwefel etc., man nennt sie Grundstoffe oder Elemente; andere wieder sind aus zwei oder mehreren Elementen zusammengesetzt.

Es ist Aufgabe der Chemie:

1. Die zusammengesetzten Körper in die Grundstoffe zu zerlegen, dieser Vorgang heißt die Analyse;
2. die Eigenschaften der gefundenen Elemente festzustellen und
3. die Einwirkung der Elemente untereinander zu studieren.

Den Aufbau chemischer Verbindungen aus den Elementen nennt man Synthese.

Digitized by Google

Auf Grund dieser Eintheilung über die Aufgaben der Chemie wird das Studium der Chemie auch von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrieben; jedoch muss stets das Studium der allgemeinen Chemie vorausgehen, welches in ihren zwei Theilen, der anorganischen und organischen Chemie, die Grundlage für jedes weitere Studium bildet.

Nachdem die Verbindungen des Kohlenstoffes außerordentlich zahlreich sind und häufig complicierte Zusammensetzungen zeigen, so hat man dieselben in speciellen Werken unter dem Namen „Organische Chemie" zusammengefasst und für die Lehre über die Verbindungen der übrigen Elemente die Bezeichnung „Anorganische Chemie" beibehalten. Tiefergehende Begründungen für die Unterscheidung der organischen von der anorganischen Chemie sind nach unserem heutigen Wissen nicht mehr vorhanden.

Die analytischen Reactionen, behufs Erkenntnis der Zusammensetzung oder Identificierung chemischer Verbindungen etc. finden in den Specialwerken über analytische Chemie ausführliche Darstellung. Die Fabrication der elementaren Stoffe oder chemischen Verbindungen für Handelszwecke wird in Werken über anorganische und organische chemische Technologie beschrieben.

Für gewisse gewerbliche Zwecke wird die allgemeine Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Studierenden gelehrt und dementsprechend bezeichnet, hieher gehört z. B. die vorliegende photographische Chemie und Photochemie.

Die Vorgänge, welche sich bei der Verbindung der Elemente oder Trennung derselben abspielen, bezeichnet man als chemische Processe.

Nur selten entstehen durch das Mischen zweier oder mehrerer Elemente chemische Verbindungen.

Mischt man ein gewisses Quantum Eisenpulver und Schwefel durch sorgfältiges Verreiben in der Reibschale, so erhält man ein mechanisches Gemenge von grauer Farbe, aus welchem mit Hilfe eines Magnetes das Eisenpulver vom Schwefel getrennt werden kann. Erhitzt man dieses Gemenge in einem Glasröhrchen, so tritt plötzlich ein heftiges Erglühen desselben ein; dabei resultiert eine schwarze Masse, aus welcher auf mechanischem Wege der Schwefel vom Eisen nicht mehr getrennt werden kann; es entstand erst durch das Erhitzen des Gemenges eine chemische Verbindung.

Dieser synthetische Vorgang kann wie folgt dargestellt werden:

Eisen + Schwefel = Schwefeleisen.

Erhitzt man das rothe Quecksilberoxyd in einem Glasröhrchen, so entsteht an der Glaswand ein Quecksilberspiegel und gleichzeitig entweicht ein Gas, welches einen glimmenden Span entzündet; es ist das als Sauerstoff bekannte Element. Der analytische Vorgang kann wie folgt ausgedrückt werden:

Quecksilberoxyd = Quecksilber + Sauerstoff.

Glüht man 5 *g* Kreidepulver in einem Tiegel andauernd bis zur Weißglut, so erleidet die Masse einen Gewichtsverlust von 2·2 *g*, es bleiben 2·8 *g* eines weißen Pulvers zurück. — Es frägt sich nun, ob der zurückgebliebene Rest noch aus Kreide besteht. Um dies zu ermitteln, muss man die Eigenschaften des ursprünglichen

Digitized by Google

Kreidepulvers mit dem geglühten Rückstande vergleichen. Dem Wasser gegenüber erweist sich das Kreidepulver unlöslich, während der geglühte Rest theilweise gelöst wird und dem Wasser einen laugenhaften Geschmack[1]) ertheilt.

Dieser Versuch zeigt somit, dass beim Glühen des Kreidepulvers eine Stoffveränderung stattgefunden hat, indem der Gewichtsverlust nicht auf eine theilweise Verflüchtigung der Kreide, sondern eines Bestandtheiles derselben zurückzuführen ist. Charakteristisch ist die Thatsache, dass bei einer Wiederholung des Experimentes immer ganz derselbe Glühverlust constatiert werden kann. Nimmt man ein Vielfaches von 5 *g* Kreidepulver, so wird auch von dem Glührückstande dasselbe Vielfache zurückbleiben.

Kreidepulver	geb. Glührückstand	Glühverlust
5 *g*	2·8 *g*	2·2 *g*
10 *g*	5·6 *g*	4·4 *g*
15 *g*	8·4 *g*	6·6 *g*
.	.	.
.	.	.
.	.	.
100 *g*	56·0 *g*	44·0 *g*

Man ersieht, dass 100 *g* Kreide beim Erhitzen in zwei Bestandtheile zerfallen, nämlich in 56 *g* eines festen und 44 *g* eines gasförmigen Stoffes.

Mittelst besonderer analytischer Reactionen und Processe kann die Zusammensetzung des laugenhaften Rückstandes und des entweichenden gasförmigen Productes ermittelt werden. Die Durchführung dieser Analyse in qualitativer und quantitativer Hinsicht führt zu dem Endresultate, dass die 56 *g* des Glührückstandes bestehen aus: 40 *g* des Metalles Calcium und 16 *g* des gasförmigen Elementes Sauerstoff; ferner bestehen 44 *g* des beim Glühen der 100 *g* Kreide entweichenden Gases aus 12 *g* Kohlenstoff und 32 *g* Sauerstoff.

Demnach bestehen

100 *g* Kreide aus: 40 *g* Calcium und
16 *g* Sauerstoff,
ferner aus: 12 *g* Kohlenstoff und
32 *g* Sauerstoff

[1]) Behufs Unterscheidung saurer und laugenhafter Lösungen benützt man das blaue und rothe Lackmuspapier; ersteres wird durch saure Lösungen roth, letzeres durch laugenhafte Lösungen blau gefärbt; reines Wasser lässt rothes und blaues Lackmuspapier unverändert. Man unterscheidet zwischen saurer, alkalischer oder basischer und neutraler Reaction.

Digitized by Google

Die Kreide enthält die genannten Stoffe in stets gleichen Gewichtsverhältnissen derart gebunden, dass die einzelnen Bestandtheile Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff auf mechanischem Wege nicht trennbar sind; die Kreide stellt eine chemische Verbindung der genannten Elemente dar.

Eine chemische Verbindung unterscheidet sich von einem Gemenge durch folgende Merkmale:

1. Bei chemischen Verbindungen kann man die einzelnen Bestandtheile nicht mehr mittelst der Sinnesorgane erkennen oder auf mechanischem Wege trennen;

2. bei der Entstehung chemischer Verbindungen wird immer Wärme frei;

3. die einfachen Stoffe verbinden sich zu chemischen Verbindungen nur nach bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen.

2. Die Elemente.

Die Zahl der genauer bekannten Elemente beträgt derzeit etwa 74. Auf der Erdoberfläche finden sich vorzugsweise in gebundenem Zustande: Aluminium, Calcium, Chlor, Eisen, Kalium, Kohlenstoff, Magnesium, Natrium, Sauerstoff, Schwefel, Silicium, Wasserstoff; in freiem Zustande finden sich nur wenige Elemente, z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und einige Metalle wie Kupfer, Silber, Gold und Platin.

Folgende Tabelle enthält die Elemente alphabetisch geordnet; rechts in der Colonne sind die für Elemente gebräuchlichen Symbole angegeben, nämlich die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen, sowie die Atomgewichte, deren Bedeutung Seite 9 erläutert wird.

Elemente	Symbol	Atomgewichte		Elemente	Symbol	Atomgewichte	
		H = 1	O = 16			H = 1	O = 16
Aluminium	Al	26·9	27·11	Cer	Ce	139·2	140·3
Antimon	Sb	119·0	119·9	**Chlor**	Cl	35·19	35·45
Arsen	As	74·5	75·1	**Chrom**	Cr	51·74	52·14
Baryum	Ba	136·4	137·43	**Eisen**	Fe	55·60	56·02
Beryllium	Be	8·98	9·05	**Fluor**	Fl	18·96	19·10
Blei	Pb	205·35	206·91	Gadolinium	Gd	154·9	—
Bor	B	10·85	10·94	Gallium	Ga	69·6	70·1
Brom	Br	79·35	79·96	Germanium	Ge	71·9	72·5
Cadmium	Cd	111·1	112·0	**Gold**	Au	195·7	197·2
Caesium	Cs	132·0	133·0	Indium	In	113·1	114·0
Calcium	Ca	39·7	40·0	Iridium	Ir	191·5	193·0

Digitized by Google

Elemente	Symbol	Atomgewichte H=1	Atomgewichte O=16	Elemente	Symbol	Atomgewichte H=1	Atomgewichte O=16
Jod	J	125·9	126·86	**Sauerstoff**	O	15·88	16·00
Kalium	K	38·83	39·1	Scandium	Sc	43·7	44·0
Kobalt	Co	59·1	59·6	**Schwefel**	S	31·82	32·06
Kohlenstoff	C	11·91	12·00	Selen	Se	78·5	79·1
Kupfer	Cu	63·1	63·6	**Silber**	Ag	107·11	107·93
Lanthan	La	137·3	138·3	**Silicium**	Si	28·16	28·38
Lithium	Li	6·97	7·03	**Stickstoff**	N	13·94	14·04
Magnesium	Mg	24·18	24·36	**Strontium**	Sr	86·96	87·62
Mangan	Mn	54·52	54·94	Tantal	Ta	181·1	182·5
Molybdän	Mo	95·31	95·03	Tellur	Te	124·4	125·3
Natrium	Ne	22·88	23·05	Thallium	Tl	202·7	204·2
Neodym	Na	139·4	—	Thorium	Th	230·7	232·5
Nickel	Ni	58·4	58·9	Titan	Ti	47·8	48·1
Niob	Nb	93·2	93·9	Thulium	—	169·4	—
Osmium	Os	189·3	190·8	**Uran**	U	237·6	239·4
Palladium	Pd	105·0	106·3	Vanadin	V	50·8	51·2
Phosphor	P	30·8	31·03	**Wasserstoff**	H	1	1·008
Platin	Pt	193·3	194·8	Wismut	Bi	207·3	208·9
Praseodym	Pr	142·4	—	Wolfram	W	182·7	184·1
Quecksilber	Hg	198·8	200·3	Ytterbium	Yb	172	173
Rhodium	Rh	102·2	103·0	Yttrium	Y	88·3	88·9
Rubidium	Rb	84·8	85·4	**Zink**	Zn	64·91	65·41
Ruthenium	Ru	100·9	101·7	**Zinn**	Sn	118·2	119·1
Samarium	Sa	149·2	150·2	Zirconicum	Zr	89·9	90·6

a) **Metalle.**

Eintheilung der Metalle:

Leichte Metalle			Schwere Metalle	
Alkali-Metalle	Erdalkali-Metalle	Erd-Metalle	Edle Metalle	Unedle Metalle
I Li Lithium Na Natrium K Kalium	II Ca Calcium Sr Strontium Ba Baryum Mg Magnesium	III Al Aluminium	I Ag Silber III Au Gold IV Pt Platin II (Hg) Quecksilber	II Cu Kupfer IV Sn Zinn Zn Zink V Bi Wismut Pb Blei Fe Eisen Co Cobalt Ni Nickel

Digitized by Google

Die Metalle sind Körper, welche durch gewisse gemeinsame, mechanische, optische, thermische und elektrische Eigenschaften charakterisiert sind. Sie sind undurchsichtig und besitzen einen eigenthümlichen Glanz (Metallglanz). Ihre Farbe ist mehr weniger grauweiß, Gold ist gelb, das Kupfer ist roth. Die meisten Metalle sind geschmeidig und zäh, besonders Gold und Silber, dagegen sind Wismut und Zinn spröde und lassen sich pulvern. Alle Metalle mit Ausnahme des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisationsfähig. Sie können durch Wärme zum Schmelzen gebracht und bei hoher Temperatur durch den galvanischen Strom verflüchtigt werden. Das Quecksilber, Kalium, Natrium, Zink etc., welche schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verflüchtigen, nennt man flüchtig oder destillierbar. Die Metalle sind gute Leiter für die Wärme und Elektricität. Die Dichte schwankt zwischen 0·6—21·15. Lithium ist das leichteste, Platin das schwerste Metall. Die Leichtmetalle zerfallen nach ihrem chemischen Verhalten in drei verschiedene Gruppen, die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle.

Die Metalle können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Derartige Metallgemische nennt man Legierungen, quecksilberhaltige nennt man Amalgame. Die Legierungen sind häufig zäher oder härter als die einzelnen Metalle, außerdem ist der Schmelzpunkt meist viel niedriger als der ihrer Bestandtheile.

Bronze besteht aus Kupfer und Zinn, Messing aus Kupfer und Zink, Britannia aus Zinn und Antimon, Neusilber (Argentan, Packfong) aus Kupfer, Zink und Nickel.

Verbrennen von Metallspänen.

Die Metalle zeigen in chemischer Hinsicht mancherlei Ähnlichkeiten; andererseits aber auch wesentliche Unterschiede. Auf Grund ihres Verhaltens können sie in Gruppen eingetheilt werden.

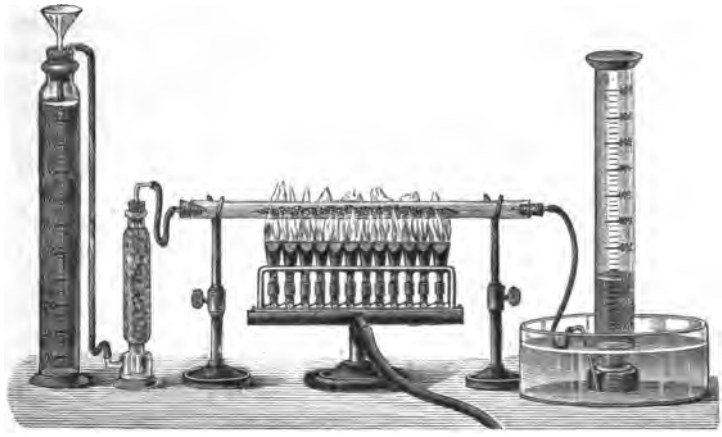
Die meisten Metalle sind veränderliche Stoffe, z. B. ist Zink bei 100° hämmerbar, bei höherer Temperatur spröde. Beim Erhitzen und Schmelzen bedecken sich viele Metalle mit einer Haut (z. B. Zink, Zinn, Blei), welche nach dem Entfernen immer wieder entsteht, bis endlich das Metall vollständig in eine Art Asche übergeführt wurde, welche erdig aussieht und anders gefärbt ist, als das Metall. Zinkspäne verbrennen, wenn man sie in eine Flamme hält; ebenso Magnesium und Aluminium. Wenn man das Pulver dieser Metalle mittelst eines Glasrohres in eine Flamme

Digitized by Google

bläst, so bemerkt man ein helles Aufleuchten, und gleichzeitig entstehen starke Rauchwolken, welche von den Bestandtheilen des verbrannten Metallpulvers herrühren. Gold, Silber und Platin bleiben beim Erhitzen unverändert; man nennt sie edle Metalle, während Metalle, wie das Eisen, Kupfer, Zink, Blei etc., welche an der Luft anlaufen und beim Erhitzen Aschen bilden, als unedle Metalle bezeichnet werden. Diese Aschen führen meist eigene Namen wie z. B. Zinkweiß, Bleiglätte, Eisenhammerschlag, Kupferhammerschlag u. s. w.

Die Aschenbildung tritt stets nur beim Erhitzen der Metalle an der Luft ein, während bei Luftabschluss genannte Veränderungen nicht stattfinden; zur Erzeugung solcher Metallaschen gehört also **Luft.**

Gibt man Kupfer in eine Glasröhre, leitet Wasserstoffgas über das erhitzte Metall, so bleibt es blank und unverändert; leitet man jedoch Luft darüber, so wird das Kupfer rasch schwarz. Wird eine abgemessene Luftmenge über erhitzte Kupferspäne geleitet und die



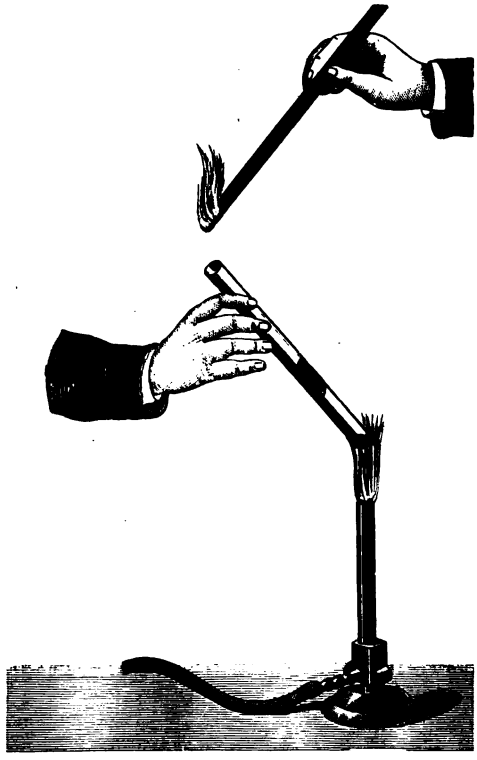
Glühendes Kupfer entzieht der Luft den Sauerstoff, Stickstoff und Argon bleiben unverändert.

entweichende Luftmenge in einem Glascylinder über Wasser wieder aufgefangen, so ergibt sich eine Volumsverminderung der Luft; außerdem zeigt der aufgefangene Theil der Luft veränderte Eigenschaften, da ein brennender Span darin erlöscht (Stickstoff). Jener Bestandtheil der Luft, welcher das Verbrennen unterhält, wurde durch das Kupfer gebunden und befindet sich in der Asche.

Aus den Aschen kann der gebundene Bestandtheil der Luft wieder abgeschieden werden. Am leichtesten gelingt eine solche Abscheidung bei der rothen Quecksilberasche, welche beim Erhitzen ein Gas abspaltet, das einen glimmenden Span entzündet, der sodann mit hell leuchtender Flamme weiter brennt; das bei diesem Versuche abgeschiedene Gas ist dasselbe, welches bei der Aschenbildung aus der Luft gebunden wurde, nämlich den Sauer-

Digitized by Google

stoff. Das zurückbleibende Quecksilber macht sich als Quecksilberspiegel an den Wänden der Eprouvette bemerkbar.



Ein glimmender Span entzündet sich in dem aus erhitzter Quecksilberasche entweichenden Sauerstoffgase.

Das obige Experiment zeigt ferner, dass die Luft, welche wir athmen, kein einfaches Gas ist, sondern aus der Mischung zweier Gase besteht, wovon das eine, der Sauerstoff, das Brennen der Körper unterhält, während das andere Gas, der Stickstoff, einen brennenden Span zum Erlöschen bringt; daher geht jede Verbrennung im Sauerstoff viel intensiver vor sich, als an der Luft, in welcher der Stickstoff die Wirkung d. Sauerstoffes abschwächt.

Die unedlen Metalle verbinden sich beim Erhitzen an der Luft mit dem Sauerstoff derselben.

Der lateinische Name für Sauerstoff lautet Oxygenium; den Vorgang einer Verbrennung, sowie überhaupt den chemischen Process, bei welchem Sauerstoff gebunden wird, nennt man **Oxydation**; und die Verbindung eines Elementes mit Sauerstoff bezeichnet man als ein **Oxyd**.

Metall + Sauerstoff = Metalloxyd
Kupfer + Sauerstoff = Kupferoxyd
Magnesium + Sauerstoff = Magnesiumoxyd.

b) Nichtmetalle (Ametalle oder Metalloide).

Eintheilung der Ametalle:

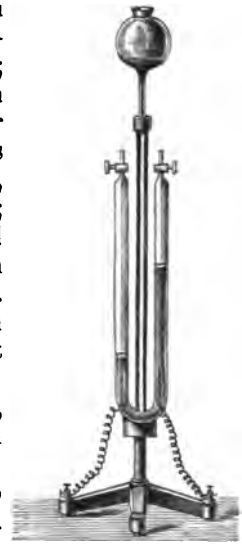
I	II	III	VI
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff
Fluor	Schwefel	Phosphor	Silicium
Chlor	Selen	Arsen	Germanium
Brom	Tellur	Antimon	—
Jod		Bor	—

Digitized by Google

Zu den in dieser Übersicht angeführten Ametallen sind noch das Argon und Helium beizuzählen.

Wie schon erwähnt, lässt sich eine strenge Grenze zwischen Metallen und Ametallen nicht ziehen; manche hier als Ametalle angeführten Elemente, wie Antimon und Germanium, erscheinen nach ihrem äußeren Ansehen wie Metalle, werden aber infolge ihres chemischen Verhaltens den Ametallen zugezählt; auch der Wasserstoff könnte seinem Verhalten nach bei den Metallen erwähnt werden. Das Bor wird gewöhnlich zu den Ametallen gerechnet, es schließt sich aber nicht direct einer Gruppe an, sondern bildet einen Übergang zu den Metallen; im freien Zustande ist es dem Kohlenstoff und Silicium ähnlich; in manchen seiner Verbindungen aber gleicht es Metallen, wie z. B. dem Aluminium.

Mit Ausnahme des Fluor verbinden sich auch alle Ametalle beim Verbrennen an der Luft mit dem Sauerstoff derselben und bilden damit gasförmige oder feste Verbrennungproducte (Oxyde), deren chemisches Verhalten ein anderes ist als bei den Metalloxyden.



Wasser durch den elektr. Strom zersetzt, gibt 2 Vol. Wasserstoff u. 1 Volumen Sauerstoff.

Verbrennt man z. B. Wasserstoffgas, so bildet sich als Verbrennungsproduct das Wasser. Letzteres besteht somit aus Wasser- und Sauerstoff; es kann auch mittelst des elektrischen Stromes sehr leicht in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden, am positiven Pol scheidet sich der Sauerstoff (1 Volumen) und am negativen Pol der Wasserstoff (2 Volumen) ab.

3. Atome, Molecule, chemische Verbindungen, Bedeutung der chemischen Formeln.

Nach Dalton bestehen alle Körper aus äußerst kleinen, nicht weiter zerlegbaren Theilchen, den **Atomen.** Jedes chemische Element besteht nur aus einer Art von Atomen, welche untereinander gleich schwer sind und deren Gewicht (**Atomgewicht**) unabänderlich ist. Nach Berzelius bezeichnet man die Atome der Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen, z. B. bedeutet H Hydrogenium (Wasserstoff), O Oxygenium (Sauerstoff), N Nitrogenium (Stickstoff) u. s. f. Gleichzeitig bedeutet das chemische Symbol das Atomgewicht des betreffenden Elementes.

Nachdem der Wasserstoff das leichteste aller Elementaratome hat, wurde H als Einheit der Atomgewichte angenommen. Für H = 1, wird O = 15·88, S = 32, Fe = 56 u. s. f. Weil das

Digitized by Google

Gewichtsverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff äußerst schwierig mit voller Genauigkeit zu ermitteln ist, so hat man für Sauerstoff das Atomgewicht 16 gesetzt und darauf die rel. Atomgewichte der Elemente bezogen.

Zur Bestimmung der Atomgewichte ist eine genaue Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung und der Molecular-gewichte der Verbindungen nothwendig. Die letzteren lassen sich von vielen Verbindungen auf physikalischem Wege ermitteln.

Die im freien Zustande existierenden kleinsten Theilchen eines Elementes sind zumeist nicht deren Atome; die kleinsten Sauerstofftheilchen, die wir kennen, bestehen bereits aus 2 Atomen $OO = O_2$; sie bilden 1 **Molecul** Sauerstoff. Das Molecular-gewicht ist gleich der Summe der Atomgewichte, also für $O_2 = 2 \times 16 = 32$.

Wenn sich die Atome verschiedener Elemente fest aneinander lagern, so entstehen **chemische Verbindungen**, deren kleinste Theilchen Molecule genannt werden.

Das kleinste Theilchen Kreide ist ein Molecul Kreide; die **chemische Formel** dafür ist $CaCO_3$. Diese Formel sagt uns:

1. Die Kreide ist zusammengesetzt aus den Elementen Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff.

2. Das Molecül dieser Verbindung besteht aus 1 Atom Calcium, 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Sauerstoff.

3. Das Molecular-gewicht beträgt 100.

Man berechnet das Molecular-gewicht der chemischen Verbindungen nach folgendem Schema:

	Atom-gewicht:	×	Anzahl der Atome:		
Ca	40	×	1	=	40
C	12	×	1	=	12
O_3	16	×	3	=	48
					100

Schwefelsäure: H_2SO_4. M = 98

H_2	1	× 2	=	2
S	32	× 1	=	32
O_4	16	× 4	=	64
				98

Salpetersaures Silber: $AgNO_3 = 170$.

Ag	108	× 1	=	108
N	14	× 1	=	14
O_3	16	× 3	=	48
				170

Goldchloridkalium $AuCl_3KCl + 2H_2O = 414$.

Au . . .	197	× 1	= 197
Cl_3 . . .	35·5	× 3	= 106·5
K . . .	39	× 1	= 39
Cl . . .	35·5	× 1	= 35·5
$2H_2O = 18 \times 2$			= 36
			414·0

Aus den Molecular-gewichten berechnet man die procentische Zusammensetzung einer Verbindung.

414 *gr* Goldchloridkalium enthalten 197 *gr* Gold
100 *gr* „ „ x „

$$x : 197 = 100 : 414 \text{ od. } x = \frac{197 \cdot 100}{414} = 47{\cdot}58\,\%\ \text{Au}$$

Analog berechnet man auch die übrigen Elemente bezogen auf 100 *gr* Substanz; demnach enthalten 100 *gr* des krystallisierten, wasserhaltigen Goldchloridkaliums

Digitized by Google

47·58 %	(Au)	oder 73·31 %	$AuCl_3$
25·73 %	(Cl_3)		
9·42 %	(K)	oder 17·99 %	KCl
8·70 %	(Cl)		
8·70 %	(2 H_2O)	8·70 %	2 H_2O
100·000		100·000	

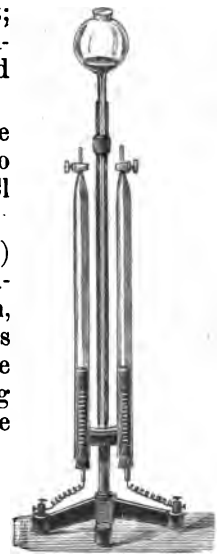
Mit Hilfe der chemischen Analyse wurde constatiert, dass alle chemischen Verbindungen nach bestimmten Gewichts- (bei Gasen auch nach bestimmten Volum-) verhältnissen zusammengesetzt sind.

Seite 9 wurde gezeigt, dass das Wasser aus 2 Volumen H und 1 Volumen O besteht; ebenso lässt sich mittelst der Elektrolyse nachweisen, dass die Salzsäure aus 1 Volumen H und 1 Volumen Cl zusammengesetzt ist.

Bestimmt man die Gewichts-Verhältnisse gleicher Volumen Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, so ergibt sich, dass 1 Vol. O 16mal und 1 Vol. Cl 35·5mal so schwer ist als 1 Vol. H.

Nach dem Gesetze von Avogadro (1811) enthalten alle Gase unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl von Moleculen, demnach kann man unter der Voraussetzung, dass 1 Molecul der genannten elementaren Gase 2 Atome (O_2, H_2, O_2) enthält, folgende bildliche Darstellung der Gewichtes und Volumverhältnisse der Salzsäure und Wasser geben:

1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.
$x Cl_2$ $x(2\times35{\cdot}5)$	+	$x H_2$ $x(2\times1)$	=	$xHCl$ $x(36{\cdot}5)$	+	$xHCl$ $x(36{\cdot}5)$



Salzsäure durch den elekt. Strom zersetzt, gibt 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor.

oder wenn man die Darstellung auf je 1 Molecul statt auf je x Molecule reduciert, so kann man die Quadrate weglassen und hat:

$$Cl_2 + H_2 = HCl + HCl$$
$$2 \cdot 35{\cdot}5 + 2\times1 = 36{\cdot}5 + 36{\cdot}5 \text{ oder}$$
$$Cl_2 + H_2 = 2\,(HCl)$$
$$71 + 2 = 73$$

In abgekürzter Form hat man:

$$Cl + H = HCl$$
$$35{\cdot}5 \quad 1 \quad 36{\cdot}5$$

Digitized by Google

d. h. je 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff vereinigen sich zu 1 Molecul Chlorwasserstoff oder 35·5 Gewichtstheile Cl und 1 Gewichtstheil H geben 36·5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff.

Beim Wasser findet eine Contraction statt, im übrigen hat man in analoger Weise:

1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.
$\boxed{\underset{x(2\times1)}{xH_2}}$	+	$\boxed{\underset{x(2\times1)}{xH_2}}$	+	$\boxed{\underset{x(16\times2}{xO_2}}$	=	$\boxed{\underset{x\,.\,18}{xH_2O}}$	+	$\boxed{\underset{x\,.\,18}{xH_2O}}$

$$H_2 + H_2 + O_2 = H_2O + H_2O \text{ oder}$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \text{ oder vereinfacht}$$
$$H_2 + O = H_2O$$
$$2 + 16 = 18$$

Derartige Darstellungen bezeichnet man als chemische Gleichungen.

Man hat in weiterer Folge gefunden, dass die gasförmigen Molecule vieler Elemente aus 2 Atomen bestehen z. B. O_2, H_2, N_2, Cl_2 etc., während Ozon O_3, Phosphor O_4, Arsen As_4 hat, die dampfförmigen Molecule des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers bestehen aus isolierten Atomen Zn, Cd, Hg.

4. Chemische Gleichungen und Stöchiometrie.

Die chemischen Gleichungen geben ein anschauliches Bild chemischer Processe. Letztere können entweder: 1. Vereinigungen, 2. Zersetzungen oder 3. Substitutionen sein:

1) $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ oder
$H + Cl = HCl$

Eine Gleichung, welche die Wirkung der Molecule ausdrückt, nennt man moleculare Gleichung; eine solche, welche die Wirkung der Atome aufeinander ausdrückt, eine atomistische Gleichung; letztere werden der Kürze halber zumeist zur Anwendung gebracht.

2) $H_2O = H_2 + O$

3) $HCl + Na = KCl + H$

Die chemischen Gleichungen ermöglichen uns in einfacher Weise die Berechnung jener Gewichtsmengen der Körper, welche bei der Reaction aufeinander einwirken und welche hiebei entstehen.

1) $H + Cl = HCl$
$1 + 35{\cdot}5 = 36{\cdot}5$

2) $H_2O = H_2 + O$
2
16
$18 = 2 + 16$

Digitized by Google

$$
\begin{array}{llll}
3)\ HCl + Na = & NaCl + & H & \\
\quad 1 & \quad 23 & \quad 1 & \\
\quad 35{\cdot}5 & \quad 35{\cdot}5 & & \\
\hline
\quad 36{\cdot}5 + 23 = & \quad 58{\cdot}5 + 1 = 59{\cdot}5 & &
\end{array}
$$

Wir sehen aus den Gleichungen:

1. 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35·5 Theile Chlor geben 36·5 Theile Chlorwasserstoff. Wir können daraus mit Hilfe der Regel de tri berechnen, wie viel Chlor und Wasserstoff nothwendig sind, um z. B. 100 *g* Chlorwasserstoff zu erzeugen.

2. Je 18 *g* Wasser bestehen aus 2 *g* Wasserstoff und 16 *g* Sauerstoff.

3. In 36·5 *g* Chlorwasserstoff kann 1 *g* Wasserstoff durch 23 *g* Natrium ersetzt oder substituiert werden; man erhält dann 58·5 *g* Natriumchlorid oder Kochsalz, während 1 *g* Wasserstoffgas entweicht. Wir vermögen somit leicht zu berechnen, wie viel Gramme Natrium in 100 *g* Kochsalz enthalten sind etc.

Die Lehre von der Berechnung der Mengenverhältnisse, nach welchen sich chemische Verbindungen bilden oder zersetzen, nennt man die **Stöchiometrie.** Stöchiometrische Berechnungen bilden die Grundlage für die Erzeugung photographischer Präparate und werden an geeigneter Stelle durch Beispiele wiederholt erläutert.

5. Affinität, Reduction, Photographie, Photochemie, Photographische Chemie.

Die Anziehung, welche einander sehr nahe gebrachte Atome aufeinander ausüben und welche zur chemischen Vereinigung derselben führt, bezeichnet man als **Affinität** oder chemische Verwandtschaft. Die Affinität ist die Ursache jedes chemischen Processes. Die Intensität dieser Kraft äußert sich zumeist in umso höherem Grade, je abweichender die zusammengebrachten Stoffe in ihren chemischen Eigenschaften sind.

In den Moleculen der Elemente sind nur Atome desselben Stoffes verbunden, während in den Moleculen der chemischen Verbindungen 2 oder mehrere Atome verschiedener Elemente vereint sind.

Die Elemente bilden nur im Momente des Entstehens, im „status nascens“ freie Atome, welche aber sofort in den Molecularverband eintreten. Es zeigen daher viele Elemente im status nascens, im Momente ihres Freiwerdens, eine viel größere Reactionsfähigkeit auf andere Stoffe, als nachhinein.

Entzieht man einer chemischen Verbindung ein Element, so ist dies durch Einwirkung einer Kraft möglich, welche die Affinität der gebundenen Elemente überwindet. Silber und Chlor bilden vereint das Chlorsilber, $Ag + Cl = AgCl$. Durch einfaches Erhitzen ist es nicht möglich, die Affinität zwischen dem Silber

Digitized by Google

und dem Chlor zu überwinden; auch freier Wasserstoff, welcher große Affinität zum Chlor besitzt, ist nicht imstande, dem weißen Chlorsilber das Chlor zu entziehen. Gibt man aber das Chlorsilber in ein Gefäß, in welchem Wasserstoff infolge der Einwirkung zweier Substanzen (Zink und verdünnter Schwefelsäure) ausgeschieden wird, so wird infolge der unmittelbaren Einwirkung des eben freiwerdenden Wasserstoffes, — bevor sich die Wasserstoff-Atome noch zu Moleculen vereint haben, — deren freie Affinität die Affinität des Chlors zum Silber überwinden; sie werden sich mit den Chloratomen des Chlorsilbers verbinden und das Silber wird frei.

$$AgCl + H = HCl + Ag$$

Tritt der Wasserstoff aus dem Gasentwicklungsapparat, so sind die Wasserstoffatome bereits zu Moleculen verbunden und es müsste vorerst dieser Verband gelöst werden, damit die freien Wasserstoffatome ihre Wirkung auf das Chlor des Chlorsilbers ausüben könnten.

Die theilweise oder vollständige Entziehung eines Elementes aus einer Verbindung bezeichnet man als **Reduction**; im engeren Sinne versteht man unter Reduction die Sauerstoffentziehung. Die Affinität zwischen den gebundenen Elementen muss bei der Reduction überwunden werden. Zur Entziehung von Sauerstoff eignen sich z. B. vorzüglich Wasserstoff, Kohlenstoff, Kalium und Natrium, da diese Elemente eine sehr große Affinität zum Sauerstoff aufweisen.

Die Affinität zwischen den Elementen lässt sich auch durch Wärme, durch Elektricität, sowie durch das Licht überwinden.

Das Licht bewirkt zahlreiche Reductionserscheinungen, besonders bei Silber-, Chrom- und Eisenverbindungen. Auf diesen Wirkungen des Lichtes beruht die **Photographie**, nämlich die Negativ- und Positiv-Processe, welche uns die Herstellung von Bildern nach der Natur ermöglichen.

Das Licht bewirkt chemische Verbindungen und Zersetzungen, sowie Veränderungen des Molecularzustandes. Das Studium der chemischen Wirkungen des Lichtes, insbesonders der chemischen Wirkungen des Sonnenspectrums, sowie das Studium der Lichtempfindlichkeit verschiedener photographischer Präparate, und der Wirkung verschiedener Lichtquellen, bildet den Gegenstand der **Photochemie.** Die reducierenden Wirkungen des Lichtes sind nicht von jener Intensität und Geschwindigkeit, dass sie zur directen Erzeugung von Bildern in der Camera obscura praktisch verwendbar wären; es entsteht in der Camera auf der lichtempfindlichen Platte ein unsichtbares „latentes" Bild. Erst durch fortgesetzte Reduction mit Hilfe chemischer Stoffe (Entwickler) wird im latenten Bild, das Silber als schwarzes Pulver abgeschieden und somit das negative Bild sichtbar. Die Entwicklung der latenten Bilder in der Photographie stellt somit höchst wichtige Reductionsprocesse dar. Die Geschwindigkeit einer solchen Reduction

Digitized by Google

kann durch Stoffe, wie Leim, Albumin, Dextrin, Stärke, Glycerin, Pyroxylin etc., welche das rasche Aufeinanderwirken der Substanzen verhindert, oder durch Zusätze, welche Rückbildungen der Processe fördern, verzögert werden, während die Concentration der Lösungen, besonders aber die Wärme zumeist beschleunigend auf den Reductionsprocess wirken und durch geeignete Wahl der Reductionsstoffe (z. B. Entwicklersubstanzen) und der Zusätze auf ein gewisses Maximum gebracht werden können. (Rapid-Entwickler.)

Die **photographische Chemie** umfasst die Hauptlehren der allgemeinen Chemie mit besonderer Hervorhebung jener Reactionen, welche photographisch von Bedeutung sind und während der verschiedenen Manipulationen des graphischen Technikers in den Laboratorien, Dunkelkammern und anderen Arbeitsräumen constant vor sich gehen. Es ist jedoch für den Operateur von größtem Interesse, gleichzeitig auch über die Wirkungen des Lichtes auf seine Präparate unterrichtet zu sein, daher „Photographische Chemie und Photochemie“ in vorliegendem Werke nebeneinander behandelt werden; allerdings wird der photographischen Chemie sowie der Beschreibung der graphisch wichtigsten Chemikalien der größte Raum zufallen.

6. Valenz oder Wertigkeit, Äquivalenz.

Valenz, Wertigkeit, Atomigkeit nennt man die Fähigkeit der Elemente, wonach 1 Atom derselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff zu binden oder zu ersetzen vermag.

Fl, Cl, Br, J vermögen je 1 Atom H zu binden und geben damit HFl, HCl, HBr, HJ. Die Elemente der Fluorgruppe sind somit einwertig oder monovalent, die Elemente der Sauerstoffgruppe aber sind zweiwertig oder bivalent, die Elemente der Stickstoffgruppe sind dreiwertig, die der Kohlenstoffgruppe vierwertig.

Man drückt dies auch aus, indem man sagt, die Elemente der ersten Gruppe besitzen eine Affinitätseinheit, die der zweiten Gruppe zwei Affinitätseinheiten etc. und bezeichnet dies durch Ziffern über dem Atomzeichen oder durch Striche z. B.:

$$\overset{I}{Cl} \text{ oder } Cl—; \quad \overset{II}{O} \text{ oder } O<; \quad \overset{III}{N} \text{ oder } N\equiv; \quad \overset{IV}{C} \text{ oder } C\equiv.$$

Man kann sich diese Verhältnisse am besten vorstellen, wenn man sich die Atome mit Händen versehen denkt, so dass jeder Strich eine Hand bedeutet, demnach hätte Wasserstoff eine, der Sauerstoff zwei, der Stickstoff drei, der Kohlenstoff vier Hände. Jede Affinitätseinheit eines Elementes kann durch je eine Affinitätseinheit eines anderen Elementes gebunden werden; z. B.: der Kohlenstoff ist vierwertig, hat also 4 Affinitätseinheiten

Digitized by Google

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \text{ oder } =C= \text{ oder } C\equiv;$$

diese können durch ein-, zwei-, drei- oder vierwertige Elemente gesättigt werden, z. B.:

$$C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix} \text{ oder } CH_4;\ C\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} \text{ oder } CO_2;\ C\begin{matrix}\equiv N\\-H\end{matrix} \text{ oder } CHN;$$

$$C\begin{matrix}-H\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix};\ C\begin{matrix}-H\\-H\\=O\end{matrix}$$

Dies kann in populärer Weise auch so ausgedrückt werden: Der Kohlenstoff hat vier Hände, mit jeder Hand kann er je ein einhändiges Wasserstoffatom ergreifen und festhalten (CH_4) oder mit je zwei Händen zwei zweihändige Sauerstoffatome (CO_2) etc.

Da ein Atom Chlor an Stelle von je ein Atom Wasserstoff treten kann, so sagt man 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff sind gleichwertig oder äquivalent: mithin können auch 35·5 Gewichtstheile Chlor 1 Gewichtstheil Wasserstoff ersetzen; 1 Atom Sauerstoff ist äquivalent 2 Atomen Wasserstoff, folglich sind 16 Gewichtstheile Sauerstoff äquivalent 2 Gewichtstheilen Wasserstoff oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff sind äquivalent 1 Gewichtstheil Wasserstoff etc.

In der photographischen Praxis werden häufig verschiedene Salze zu gleichen Zwecken verwendet, so z. B. kann beim Tonen der Albumincopien statt des Goldchlorids, mit ähnlichem Erfolge Goldchloridkalium oder Goldchloridnatrium verwendet werden; Diese Salze ersetzen sich jedoch nicht nach denselben Gewichtstheilen, sondern, chemische Reinheit der Stoffe vorausgesetzt, sind 100 *g* wasserfreies Goldchlorid, 139·4 *g* Goldchloridkalium und 131 *g* Goldchloridnatrium gleichwertig oder äquivalent, da jede dieser drei Verbindungen denselben Goldgehalt, nämlich 64·9 *g* Gold besitzt.

Wenn man den Moleculen CH_4 oder H_2O oder SH_2 ein Atom Wasserstoff entzieht, so bleiben einatomige Reste zurück, z. B.:

CH_3—;	HO—;	—SH;	NH_2— etc.
Methyl	Hydroxyl	Hydrosulfid	Amid

Diese Gruppen existieren im freien Zustande nicht, denn sie vereinigen sich zu neuen Verbindungen, z. B. HS — SH oder H_2S_2 Wasserstoffhypersulfid, ferner HO — OH oder H_2O_2 Wasserstoffhyperoxyd und H_2P—PH_2 oder P_2H_4 flüssiger Phosphorwasserstoff.

Es können sich auch ungleichartige Reste vereinen, z. B.: NH_2 — OH Hydroxylamin; CH_3 — OH Methylhydroxyd.

Digitized by Google

Außer diesen einfachen existieren auch doppelte und dreifache Bindungen O=O; N≡N;

$$\begin{matrix} N=N \\ \backslash O / \end{matrix}$$

Begegnen sich zwei Atome Sauerstoff, was nur im Momente des Freiwerdens sein kann, dann reichen sie sich sofort die Hände; kommt es nun vor, dass z. B. bei Verbrennungen ein Sauerstoffatom kein zweites freies Atom vorfindet, aber ein Sauerstoffmolecul, so prallt dasselbe an das Molecul an; da lösen die beiden Atome des Moleculs Sauerstoff je eine Hand und reichen sie dem dritten Atome, wodurch nur eine einfache Bindung der 3 Atome stattfindet,

$$\begin{matrix} O - O \\ \backslash O / \end{matrix}$$

welche weniger fest ist, als die doppelte Bindung. Daraus erklärt sich die geringe Beständigkeit, aber energische Oxydationskraft des Ozons. Derartige Formeln, welche die Aneinanderlagerung der Atome im Molecül bezeichnen, nennt man **Constitutions- oder Structurformeln,** deren Grundprincip darin besteht, dass die Affinitätseinheit eines Atomes sich mit je einer Affinitätseinheit eines andern Atomes bindet.

Die Ametalle zeigen dem Wasserstoff gegenüber stets dieselbe Wertigkeit; aber den Halogenen oder dem Sauerstoff gegenüber existieren noch andere Wertigkeiten, so sind die Elemente der Chlorgruppe den Halogenen oder dem Sauerstoff gegenüber nicht nur ein-, sondere auch drei-, fünf- und siebenwertig, die Elemente der Sauerstoffgruppe zwei-, vier- und sechswertig, die Elemente der Stickstoffgruppe drei- und fünfwertig. C und Si sind stets vierwertig.

Man unterscheidet demnach

1. die Wasserstoffwertigkeit und
2. die Sauerstoffwertigkeit oder Halogenwertigkeit.

Folgende Übersichten erläutern diese Angaben:

I	II	III	IV
JCl	SCl_2	PCl_3	CCl_4
III	IV	V	
JCl_3	SCl_4	PCl_5	—
V			
JFl_5	—	—	—

I	II	III	IV
Cl_2O	(SCl_2)	N_2O_3	CO_2
III	IV	V	
Cl_2O_3	SO_2	N_2O_5	—
V	IV		
J_2O_5	SO_3	—	—
VII			
J_2O_7	—	—	—

Wie die Ametalle, so zeigen auch manche Metalle eine wechselnde Wertigkeit. Folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Valenz der Metalle.

Digitized by Google

Einwertig: K, Na, Li. — (Ag.).
Zweiwertig: Ca, Ba, Sr, — Mg, Zn, Cd, — Ni.
Ein- und zweiwertig: Hg, — Cu.
Ein- und dreiwertig: Au.
Zwei- und vierwertig: Sn, Pb, — Co, — Pt.
Dreiwertig: Al.
Drei- und fünfwertig: Bi.
Zwei-, vier- und sechswertig: Cr, Mo, Wo, Ur, — Mn, — Fe.

Die Kenntnis der Wertigkeitsverhältnisse der Elemente erleichtert in hohem Grade die richtige Schreibweise der chemischen Formeln. Wäre z. B. die Formel für Aluminiumoxyd zu schreiben, so ist folgendes zu erwägen: $\overset{III}{Al}$ ist dreiwertig, hat somit drei freie Affinitätseinheiten, $\overset{II}{O}$ ist zweiwertig; um eine vollständige Absättigung zu erreichen, muss das Atom „Al" zweimal geschrieben werden, 2 Atome Aluminium haben 6 freie Affinitätseinheiten, welche durch 6 Affinitätseinheiten dreier Sauerstoffatome abgesättigt werden können.

$$\begin{matrix} \overset{III}{Al} < \begin{matrix} > \overset{II}{O} \\ = O \end{matrix} \\ \overset{III}{Al} < \; > O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{III}{Al_2}\,\overset{II}{O_3}$$

Die Ermittlung der einer richtigen Formel entsprechenden Anzahl der Atome ergibt sich auch in folgender Weise:

Man multipliciert die eventuell abgekürzten Wertigkeitszahlen über den Symbolen, dividiert das Product durch die jeweilige Valenz und schreibt die erhaltene Zahl als Index zu dem Symbol, z. B.

$6:3=2 \quad 6:2=3$
$III \times II = 6$
$Al_2 + O_3 = Al_2O_3$ Aluminiumoxyd

$2 \times 1 = 2$
$IV \quad II$
$Sn + O_2 = SnO_2$ Zinndioxyd

$14:7=2 \quad 14:2=7$
$VII \times II = 14$
$Mn_2 + O_7 = Mn_2O_7$ Manganheptoxyd

$6:3=2 \quad 6:2=3$
$III \times II = 6$
$Au_2 + S_3 = Au_2S_3$ Goldsulfid

$3 \times 1 = 3$
$VI \quad II$
$Cr_1 + O_3 = CrO_3$ Chromtrioxyd

$V \times II = 10$
$Bi_2 + O_5 = Bi_2O_5$

7. Eintheilung und Bezeichnungsweise der chemischen Verbindungen.

a) Binäre Verbindungen.

Die einfachsten Verbindungen ergeben sich durch das Zusammentreten zweier verschiedener Grundstoffe.

Wasserstoffverbindungen der Ametalle (Hydrüre):

I		II	
HFl	Fluorwasserstoff (Flussäure)	H_2O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff (Salzsäure)	H_2S	Schwefelwasserstoff
HBr	Bromwasserstoff	H_2Se	Selenwasserstoff
HJ	Jodwasserstoff	H_2Te	Tellurwasserstoff

Digitized by Google

III		IV	
H_3N	Ammoniak	H_4C	Kohlenwasserstoff od. Methan
H_3P	Phosphorwasserstoff	H_4Si	Siliciumwasserstoff
H_3As	Arsenwasserstoff		
H_3Sb	Antimonwasserstoff		

In den Wasserstoffverbindungen der I. Gruppe kann der Wasserstoff sehr leicht durch Metalle ersetzt werden, man erhält dann

Fluoride:	$\overset{I\ I}{Na\,Fl}$ Natriumfluorid,	$\overset{II\ I}{Ca\,Fl_2}$ Calciumfluorid.
Chloride:	$\overset{I}{Ag\,Cl}$ Silberchlorid, oder Chlorsilber	$\overset{II\ I}{Cu\,Cl_2}$ Kupferchlorid, oder Chlorkupfer
	$\overset{III\ I}{Au\,Cl_3}$ Goldchlorid oder Chlorgold	$\overset{IV\ I}{Pt\,Cl_4}$ Platinchlorid
Bromide:	$Ag\,Br$ Silberbromid oder Bromsilber	$K\,Br$ Kaliumbromid oder Bromkalium
Jodide:	$Ag\,J$ Silberjodid oder Jodsilber etc.	

Die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff bilden die Oxyde, mit Schwefel die Schwefelverbindungen oder Sulfide.

Die Sulfide der Alkali und Erdalkali-Metalle sind im Wasser löslich, die der schweren Metalle sind unlöslich. Letztere können erhalten werden:

1. Durch Fällung der Metallsalze mittels Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung der Metalle *a*) Ag,Hg, Pb, Bi, Cd, Cu *b*) Sn, As, Sb, Au, Pt. Die Sulfide der Gruppe *a*) sind in Schwefelammonium unlöslich, die Sulfide der Gruppe *b*) sind in Schwefelammonium löslich und können daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden werden.
2. Durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung (od. durch Schwefelammonium) Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Ur.

Bindet ein Element 1, 2, 3, 4 oder mehr Atome Sauerstoff, so nennt man die Verbindungen: Oxyde, Dioxyde, Trioxyde Tetraoxyde, Pentoxyde, z. B CO Kohlenoxyd, CO_2 Kohlen-
$\overset{IV}{}$ $\overset{VI}{}$ $\overset{VI}{}$
dioxyd, SO_2 Schwefeldioxyd, SO_3 Schwefeltrioxyd, CrO_3 Chromtrioxyd. Zumeist existieren für die Verbindung von je 2 chemischen Elementen der Mehrwertigheit derselben entsprechend, mehr als eine Verbindung.

Bei den Verbindungen des Schwefels heißen die niedrigeren: Sulfüre (Hg_2S Quecksilbersulfür, HgS Quecksilbersulfid), bei den niedrigeren Chlor-, Brom- und Jodverbindungen: Chlorüre, Bromüre, Jodüre, z. B.

$Ag\,Cl$	Silberchlorid	Ag_2Cl	Silberchlorür
$Ag\,Br$	Silberbromid	Ag_2Br	Silberbromür
$Ag\,J$	Silberjodid	Ag_2J	Silberjodür

Digitized by Google

$\overset{IV\ II}{Sn S_2}$	Zinnsulfid	$\overset{II\ II}{Sn S}$	Zinnsulfür
$\overset{I\ II}{Hg_2 S}$	Quecksilbersulfür	$Hg S$	Quecksilbersulfid

Bei den Oxyden bezeichnet man diejenigen, welche die Fähigkeit haben, mit Säuren unter Austritt von Wasser Salze zu bilden, als basische Oxyde.

Sind von einem Metall 2 Oxyde mit basischem Charakter bekannt, so bezeichnet man das sauerstoffreichere mit dem Namen Oxyd (Mn_2O_3 Manganoxyd), das sauerstoffärmere mit Oxydul (MnO Manganoxydul) oder es werden dem lateinischen Namen des Metalls die Endungen „o“ oder „i“ angehängt, (MnO Manganoxyd, Mn_2O_3 Manganioxyd).

Analog kann man sagen: Manganochlorid statt Manganchlorür $MnCl_2$ und Manganichlorid Mn_2Cl_6. Oxyde, welche auf 2 Atome des betreffenden Elementes drei Atome Sauerstoff enthalten, nennt man auch Sesquioxyde (Mn_2O_3 Mangansesquioxyd). Oxyde mit noch höherem Sauerstoffgehalte bezeichnet man als Peroxyde, Hyperoxyd oder Superoxyd (Mn_2O_2 Mangansuperoxyd). Oxyde der Metalle mit noch höherem Sauerstoffgehalte sind die Säureanhydride (säurebildende Oxyde).

Die meisten Metalle bilden mehrere Oxydationsstufen:

Ag_4O	Silberoxydul (zersetzliche Base)	MnO	Manganoxydul (starke Base)
Ag_2O	Silberoxyd (starke Base)	Mn_2O_3	Manganoxyd (schwache Base)
AgO_2	Silbersuperoxyd (indifferent)	Mn_3O_4	Hausmannit (indifferent)
FeO	Ferrooxyd	MnO_2	Manganhyperoxyd (indifferent)
Fe_2O_3	Ferrioxyd	MnO_3	Mangansäure-Anhydrid (säurebildend)
Fe_3O_4	Eisenoxyduloxyd	Mn_2O_7	Übermangansäure-Anhydrid (säurebildend)

Pb_2O	Bleioxydul (indifferent)		
PbO	Bleioxyd (starke Base)		
Pb_3O_4	Mennige (indifferent)		
PbO_2	Bleisuperoxyd (indifferent)		

Die Oxyde lassen sich nach ihrem Verhalten zu Wasser, Lackmus und Geschmack in drei Gruppen theilen:

In die Oxyde	Verhalten im Wasser	Verhalten gegen Lackmuspapier	Geschmack
1. der schweren Metalle, sowie des Aluminiums und Magnesiums	unlöslich	indifferent	indifferent
2. der leichten Metalle	löslich	rothes bläuend	laugenhaft
3. der Ametalle	löslich	blaues röthend	sauer.

Digitized by Google

Man bezeichnet die Oxyde: 1. als indifferente, 2. basische, 3. säurebildende Oxyde.

Einige schwere Metalle bilden außer indifferenten Oxyden auch noch säurebildende Oxyde, z. B. das Chrom, Wolfram, Uran etc.

Durch starkes Erhitzen der Oxyde an der Luft oder im Sauerstoffstrome, durch Behandeln mit kräftigen Oxydationsmitteln (Chlor in wässriger Lösung, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Schmelzen mit Alkalien, mit Kaliumchlorat oder Salpeter) können sie in höhere Oxydationsstufen übergeführt werden.

Sauerstoffärmere Oxyde werden durch Einwirkung reducierender Stoffe (Wasserstoff, Kohle) bei erhöhter Temperatur dargestellt; manchmal genügt Erhitzen der Oxyde, z. B. $3MnO_2 : Mn_3O_4 + O_2$.

Die indifferenten Oxyde sind 1. entweder Suboxyde (Hypooxyde) und haben geringeren Sauerstoffgehalt als die basischen Oxyde, oder 2. Super- oder Hyperoxyde, die einen höheren Sauerstoffgehalt als die Oxyde haben, und 3. Oxyde, die in ihrer Zusammensetzung zwischen Oxydulen und Oxyden oder zwischen Oxyden und Superoxyden stehen ($Fe_3O_4 = FeO . Fe_2O_3$ oder Mn_3O_4 oder Pb_3O_4); sie sind einer directen Salzbildung nicht fähig.

Die Suboxyde von Ametallen (CO, N_2O) liefern bei Aufnahme von Sauerstoff saure Oxyde, die Suboxyde der Metalle bilden basische Oxyde; mit Säuren behandelt scheiden die Metallsuboxyde Metalle ab und es bildet sich daneben das sauerstoffreichere, basische Oxyd (z. B. $Pb_2O = Pb + PbO$). — Die Superoxyde (PbO_2, MnO_2 BaO_2) geben beim Glühen oder mit Säuren behandelt O ab und werden in basische Oxyde rückverwandelt ($MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$ oder $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$.

Basische Oxyde werden nahezu von allen Metallen gebildet, während Säureanhydride nur bei den sogenannten Erzmetallen beobachtet sind.

Die Oxyde der Alkalimetalle führen den gemeinschaftlichen Namen Alkalien. Sie lösen sich leicht im Wasser, die Lösung schmeckt ätzend, färbt rothes Lackmuspapier blau und wirkt auf thierische Substanzen wie Horn, Feder, Wolle, Haare etc. auflösend und zerstörend. Hieher gehören das **Kaliumoxyd** oder Kali und das **Natriumoxyd** oder Natron Na_2O.

Die Oxyde der Erdalkalimetalle werden wegen ihrer erdigen Beschaffenheit alkalische Erden genannt. Hieher gehören das Calciumoxyd (Kalk) CaO und das **Baryumoxyd** (Baryt) BaO **Strontiumoxyd** (Strontian) SrO. Sie lösen sich weniger leicht im Wasser, färben Lackmuspapier blau.

Magnesiumoxyd oder Magnesia MgO, sowie **Aluminiumoxyd** oder Thonerde Al_2O_3, ferner die normalen Oxyde der schweren Metalle sind im Wasser unlöslich; man nennt sie indifferente Oxyde.

Die Alkalien haben den stärkst ausgeprägten, basischen Charakter, sind farblos, leicht löslich im Wasser, sehr hygroskopisch und reagieren stark alkalisch; auch die Erdalkalien sind noch starke Basen. Unter den übrigen Oxyden sind die der Formel Me_2O und MeO stärkere Basen, während die Sesquioxyde (Fe_2O_3,

Digitized by Google

Mn_2O_3, Co_2O_3 etc.) geringe basische Eigenschaften zeigen, die noch sauerstoffreicheren Oxyde aber zeigen bereits den Charakter von säurebildenden Oxyden.

Die Oxyde der Ametalle zeichnen sich häufig durch eine hervorragende Reactionsfähigkeit aus und sind zumeist säurebildende Oxyde.

N_2O	Stickoxydul	SO_2	Schwefeldioxyd
NO	Stickoxyd	SO_3	Schwefeltrioxyd
N_2O_3	Stickstoffsesquioxyd	Cl_2O	Chlormonoxyd
NO_2	Stickstoffdioxyd	ClO_2	Chlordioxyd
N_2O_5	Stickstoffpentoxyd	J_2O_5	Jodpentoxyd
P_2O_3	Phosphortrioxyd	CO	Kohlenoxyd
P_2O_5	Phosphorpentoxyd	CO_2	Kohlendioxyd

b) Ternäre Verbindungen.

Die ternären Verbindungen enthalten drei verschiedenartige Elemente.

Die Auflösung der basischen und säurebildenden Oxyde im Wasser ist mit einer bedeutenden Erwärmung und daher mit einem chemischen Vorgange verbunden. Dampft man die Lösung der basischen Oxyde ab, so erhält man nicht wieder die ursprünglich aufgelösten Oxyde, sondern neue Verbindungen, bestehend aus 3 Elementen. Man bezeichnet sie als **Hydrate** oder Hydroxyde.

$$Na_2O + H_2O = \underbrace{NaOH + NaOH}$$
$$\text{Natriumoxyd} + \text{Wasser} = \underbrace{\text{Natriumhydrat}}$$

$$\overset{\text{II}}{CaO} + H_2O = \overset{\text{II}\ \text{I}}{Ca(OH)_2}$$
$$\text{Kalk} + \text{Wasser} = \text{Calciumhydrat}$$

Das Kaliumhydrat KOH wird auch Kaliumhydroxyd oder Ätzkali genannt; in analoger Weise existiert das Natriumhydrat, Natriumhydroxyd oder Ätznatron NaOH; die wässerigen Lösungen bezeichnet man als Kalilauge und Natronlauge. Calcium,- Baryum- und Strontiumhydrat sind im Wasser schwer löslich, färben rothes Lackmuspapier intensiv blau. Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, sowie die Oxyde der schweren Metalle verbinden sich auf directem Wege entweder gar nicht oder nur nach sehr langer Berührung mit Wasser; ihre unlöslichen Hydrate werden auf indirectem Wege durch Zersetzung der Salze mit Laugen hergestellt.[1])

---

[1]) Zu vielen derartigen Fällungen verwendet man statt Kali- oder Natronlauge das Ammoniak, welches in wässeriger Lösung als Hydrat des Ammonium (NH_4) aufgefasst werden kannn.

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$Fe_2Cl_6 + 6\,NH_4OH = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydrat}} + 6\,NH_4Cl$$
$$\text{Chlorammonium.}$$

Digitized by Google

Die basischen Hydrate enthalten soviele Hydroxylgruppen (—OH), als der Wertigkeit des Elementes entsprechen: LiOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$.

$Fe(OH)_2$	Ferrohydrat Eisenhydroxydul	oder	$Fe_2(OH)_6$	Ferrihydrat Eisenhydroxyd
$Zn(OH)_2$	Zinkhydrat		$Pb(OH)_2$	Bleihydrat

Die **säurebildenden Oxyde der Ametalle** SO_3, N_2O_3 P_2O_5 etc. (**Säureanhydride**) verbinden sich mit Wasser und bilden, damit saure Hydrate, Säurehydrate oder **Säuren** (Sauerstoffsäuren), welche blauen Lackmusfarbstoff intensiv roth färben.

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$	Schwefelsäure	$= SO_2(OH)_2$
$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$	Salpetrige Säure	$= NO\,OH$
$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$	Salpetersäure	$= NO_2OH$
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$	Phosphorsäure	$= PO(OH)_3$

Die Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist.

Man unterscheidet einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren, je nachdem sie ein, zwei oder drei ersetzbare Wasseratome enthalten. Die einwertigen Elemente ersetzen je ein Wasserstoffatom, die zweiwertigen ersetzen zwei Wasserstoffatome u. s. f.

Die Säuren lösen viele Metalle auf, wobei dies Metall an die Stelle des Wasserstoffes tritt, während der Wasserstoff entweicht oder im status nascens weitere chemische Processe veranlasst.

$$K_2 + H_2SO_4 = H_2 + K_2SO_4$$
$$Ag + HNO_3 = H + AgNO_3$$

Die Bezeichnung der Säuren mit höherem und geringerem Sauerstoffgehalt als den normalen Säuren entspricht, ergibt sich aus folgendem Beispiel:

$HClO_4$	Überchlorsäure, Hyperchlorsäure
$HClO_3$	Chlorsäure
$HClO_2$	Chlorige Säure
$HClO$	Unterchlorige Säure oder Hypochlorige Säure

Beim Mischen der Laugen und Säuren entstehen Producte, welche sich beim Abdampfen ihrer Lösung häufig krystallinisch abscheiden und sich durch einen salzigen Geschmack charakterisieren. Es ist dies ein praktischer Vorgang zur Herstellung von Salzen.

Folgende Gleichung zeigt, wie durch Einwirkung der Kalilauge auf Salpetersäure ein Salz, das salpetersaure Kalium, gebildet wird, gleichzeitig wird Wasser frei:

$$KOH + HNO_3 = HOH + KNO_3$$

Kaliumhydroxyd + Salpetersäure = Wasser + salpetersaures Kalium.

In Bezug auf Lackmuspapier kann das Verhalten wässriger Salzlösungen sehr verschieden sein. Die Salze reagieren neutral, wenn die in ihnen enthaltene Säure und Base sich diesbezüglich paralysieren; ist die Säure in ihrer Wirkung auf Lackmus schwach,

Digitized by Google

wie z. B. die Kohlensäure, während die der Base wie Kalilauge sehr stark ist, so wird die Reaction der Base im Salze vorherrschen, das Salz (kohlensaures Kalium) wird laugenhaft schmecken und rothes Lackmuspapier blau färben; ist umgekehrt die Säure in ihrer Wirkung im Vergleich zur Base sehr stark, so wird das Salz sauere Reaction zeigen (z. B. schwefelsaures Aluminium).

Auch die Haloidsäuren HFl, HCl, HBr, HJ bilden Salze und man unterscheidet daher Sauerstoffsalze und Haloidsalze.

Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, dass die Formel der Säure dadurch zur Formel des Salzes wird, wenn man den Wasserstoff der Säure durch das Symbol eines Metalles ersetzt:

H_2SiO_3	Kieselsäure	K_2SiO_3	Kieselsaures Kalium
HNO_3	Salpetersäure	KNO_3	Salpetersaures Kalium
H_2SO_4	Schwefelsäure	$CuSO_4$	Schwefelsaures Kupfer
HCl	Salzsäure	KCl	Kaliumchlorid
HBr	Bromwasserstoffsäure	$CuBr_2$	Kupferbromid

Bei der Salzbildung tritt an die Stelle je eines Atoms Wasserstoffs der Säure ein Atom eines einwertigen Metalles oder an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff ein zweiwertiges Metall oder zwei Atome eines einwertigen etc.

Ist der Wasserstoff der Säure vollständig durch ein Metall ersetzt, so nennt man die Salze ohne Rücksicht auf ihre Wirkung zum Lackmuspapier **neutral** oder **normal**.

Um die Salze zu benennen, verbindet man den Namen der Säure mit dem des Metalls, z. B. schwefelsaures Kupfer, phosphorsaures Kalium etc. (Die Salze der Salzsäure heißen Chloride und Chlorüre, die der Flussäure Fluoride, analog bezeichnet man als Bromide und Jodide die Salze der Brom- und Jodwasserstoffsäure.)

Eine zweite Bezeichnung für die Sauerstoffsalze erhält man, indem man bei den Säuren an den Stamm von deren lateinischen Namen die Silbe „at“ anhängt, z. B.: Kupfersulfat, Kaliumphosphat etc.; bei den sauerstoffärmeren Säuren, z. B. der schwefligen H_2SO_3 etc., hängt man die Silbe „it“ an den Stamm, z. B.: Natriumsulfit, Kaliumphosphit.

Durch Vorsetzung der Silben Hypo- und Hyper werden die Salze der Unter- und Übersäure bezeichnet z. B.:

$KClO$	Natriumhypochlorid
$KClO_4$	Kaliumhyperchlorat

K_2CO_3	Kohlensaures Kalium oder Kaliumcarbonat
Na_2SO_4	schwefelsaures Natrium oder Natriumsulfat
Na_2SO_3	schwefeligsaures Natrium oder Natriumsulfit
K_2SiO_3	Kaliumsilicat

Wird der Wasserstoff nur zum Theile ersetzt, so entstehen die **sauren Salze** z. B.: $HKCO_3$, K_2HPO_4, KH_2PO_4. Diese Benennung „saures“ Salz bezieht sich durchaus nicht auf das Verhalten gegen Lackmuspapier, denn es kann z. B. die Lösung eines sogenannten

Digitized by Google

sauren Salzes rothes Lackmuspapier blau färben z. B.: $NaHCO_3$ saures kohlensaures Natrium.

Die zwei- und dreibasischen Säuren können zwei, resp. drei Reihen von Salzen bilden. Den Grad der Acidität eines Salzes kann man verschiedenartig zum Ausdrucke bringen, wie folgende Beispiele zeigen:

$KHSO_4$ saures schwefelsaures Kalium, Kaliumbisulfat, zweifach schwefelsaures Kalium, primäres Kaliumsulfat.

$NaHCO_3$ saures kohlensaures Natrium, Natriumbicarbonat, doppeltkohlensaures Natrium, primäres Natriumcarbonat.

Na_3PO_4 neutrales phosphorsaures Natrium, Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat.

Na_2HPO_4 Dinatriumphosphat, secundäres Natriumphosphat, anderthalbphosphorsaures Natrium, Natriumdiphosphat.

NaH_2PO_4 Mononatriumphosphat oder primäres Natriumphosphat, Natriumtriphosphat.

Mit den normalen Salzen können sich unter gewissen Umständen säurebildende oder basische Oxyde verbinden. Früher bezeichnete man solche Salze, welche noch ein säurebildendes Oxyd enthalten, als saures Salz; man hat für die Salze eine andere Art der Bezeichnung eingeführt, z. B.:

K_2CrO_4 neutrales chromsaures Kalium, $K_2CrO_4 + CrO_3 = K_2Cr_2O_7$ Kaliumdichromat, analog bezeichnet man $K_2S_2O_7$ als Kaliumdisulfat zum Unterschied von $KHSO_4$ saures, schwefelsaures Kalium.

Verbindet sich ein Hydroxyd mit einem neutralen Salze, so entsteht ein **basisches Salz**; z. B. erhält man basisches Bleinitrat, wenn eine Lösung von Bleinitrat mit Bleihydroxyd gekocht wird:

$$Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2 = 2Pb(OH)NO_3$$

ähnlich entsteht das basische Zinkchlorid $Zn(OH)Cl$.

Basisches Wismutnitrat entsteht, wenn man salpetersaures Wismut mit Wasser zersetzt, dabei wird Salpetersäure frei.

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)(OH)NO_2 + 2HNO_3$$

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht mehrerer Säuren und der daraus entstandenen Salze:

Säuren und deren Formeln		Neutrale Salze und deren Formeln			Benennung der Salze
		I	II	III	
Salzsäure	HCl	KCl	$CaCl_2$	$AuCl_3$	Chloride
Blausäure	HCN	KCN	$Ca(CN)_3$	$Au(CN)_3$	Cyanide
Chlorige Säure	$HClO_2$	$KClO_2$	$Ca(ClO_2)_2$	$Au(ClO_2)_3$	Chlorite
Chlorsäure	$HClO_3$	$KClO_3$	$Ca(ClO_3)_2$	III $Me(ClO_3)_3$	Chlorate
Salpetersäure	HNO_3	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$	III $Me(NO_3)_3$	Nitrate
Phosphorsäure	H_3PO_4	K_3PO_4	$Mg_3(PO_4)_2$	III $MePO_4$	Phosphate
Schwefelsäure	H_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	III $Me_2(SO_4)_3$	Sulfate
Kohlensäure	H_2CO_3	K_2CO_3	$CaCO_3$	III $Me_2(CO_3)_3$	Carbonate

Digitized by Google

II III
Erklärung der Formel $Mg_3(PO_4)_2$:

Das Magnesium ist zweiwertig, es vermag somit 2 Atome Wasserstoff zu ersetzen.

Die Phosphorsäure H_3PO_4 ist dreibasisch, d. h. sie hat drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome.

$Mg< \gtrless PO_4$
$Mg<$
$Mg< \gtrless PO_4$

Damit der freie Wasserstoff der Phosphorsäure vollständig durch Metall ersetzt werde, müssten 3 Atome eines einwertigen oder 1 Atom eines dreiwertigen Elementes dafür eintreten. Mittelst eines zweiwertigen Elementes wie Calcium ist ein Ausgleich der Affinitätseinheiten nur dadurch möglich, dass man zwei dreiwertige Reste der Phosphorsäure annimmt und deren 6 freie Affinitätseinheiten, durch 6 Affinitätseinheiten von drei Magnesiumatomen ersetzt.

$6:2=3 \quad 6:3=2$
$II \times III = 6$
$Mg_3(PO_4)_2$

Der wechselnden Valenz der Metalle entsprechend gibt es verschiedene Oxyde und dementsprechend auch verschiedene Salze. Man bezeichnet sie entweder als Oxydul- und Oxydsalze oder man schaltet bei der lateinischen Bezeichnungsweise den Buchstaben o oder i ein, z. B.:

$FeSO_4$ schwefelsaures Eisenoxyd oder Ferrosulfat
$Fe_2(SO_4)_3$ schwefelsaures Eisenoxyd oder Ferrisulfat.

Die Salze entstehen:

1. Durch Einwirken von Säuren auf Metalle; wobei H frei wird:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen die Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner Mg, Al, Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni, Ur, Cd und Sn; es entstehen als Salze der Salzsäure die Chloride, als Salze der Schwefelsäure die Sulfate.

Das Zinn (Sn) löst sich nur in warmer verdünnter Salzsäure; durch Salpetersäure wird es nicht gelöst, sondern nur oxydiert.

Die Salpetersäure wirkt mit Ausnahme von Gold und Platin auf die meisten Metalle auflösend; die entstehenden Salze heißen Nitrate. Aus Antimon, Zinn und deren Schwefelverbindungen werden durch Salpetersäure unlösliche Oxyde gebildet.

Bei Auflösungen der Metalle mit Salpetersäure wird nicht Wasserstoff H frei, sondern der abgeschiedene Wasserstoff wirkt auf noch vorhandene Salpetersäure, welche Stickstoffoxyd NO ausscheidet, welcher sich an der Luft sofort in das rothbraune Stickstoffdioxyd NO_2 verwandelt; auf diese Weise erklärt sich das Auftreten der braunen Dämpfe, wenn z. B. Silber in Salpetersäure gelöst wird.

Königswasser löst Gold und Platin, Schwefelarsen, Antimon- und Zinnoxyd, wenn es nicht vorher geglüht wurde, wobei Chloride gebildet werden.

Digitized by Google

2. Durch Einwirkung der Säuren auf Metalloxyde oder Hydroxyde, wobei nebst dem Salze, Wasser gebildet wird:

$$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$$
$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Die Salzsäure löst fast alle Metalloxyde und Metallsuperoxyde, letztere unter Chlorentwicklung.

3. Durch Zersetzen der Carbonate und anderer Metallverbindungen mittelst Säuren:

$$CaCO_3 + 2HCl = H_2O + CO_2 + CaCl_2$$
$$ZnCO_3 + 2HNO_3 = H_2O + CO_2 + Zn(NO_3)_2$$
$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Salzsäure löst viele Schwefelmetalle unter Bildung von Schwefelwasserstoff, eventuell Schwefelabscheidung, Cyanide unter Blausäureentwicklung, Phosphate und Borate unter Bildung saurer, Salze, manche Silicate unter Abscheidung von Kieselsäure. Salpetersäure löst die Schwefelmetalle, ausgenommen Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorür. Königswasser löst Schwefelquecksilber als $HgCl_2$.

4. Durch Wechselwirkung zweier verschiedener Salze (hauptsächlich für analytische Zwecke von großer Bedeutung):

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaCl + \underbrace{BaSO_4}_{\text{unlöslich}}$$

$$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + \underbrace{AgCl}_{\text{unlöslich}}$$

5. Behandlung eines Salzes mit einer stärkeren Säure als in der Verbindung enthalten ist:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4.$$

Eigenschaften der Salze: Salze, welche zur Lösung wenig Wasser brauchen, nennt. man leichtlöslich, brauchen sie viel Wasser, schwerlöslich.

Im Wasser lösliche Körper sind:

1. Fast alle Salze der Alkalimetalle.
2. Die normalen salpetersauren, chlorsauren, schwefligsauren, unterschwefligsauren Metallsalze.
3. Die Sulfate, ausgenommen die des Blei, Baryum, Strontium, schwerlöslich sind Ca-Hg-Ag-Sulfat.
4. Die sauren Phosphate.
5. Die Chloride und meisten Bromide und Jodide, ausgenommen Chlorsilber (und auch, Ag Br und Ag J) und Quecksilberchlorür, schwerlöslich ist das Chlorblei.
6. Die Cyanide der Alkali- und Erdalkali-Metalle und Doppelcyanide der schweren Metalle.[1])

[1]) Im Wasser lösliche Körper sind ferner die meisten anorganischen und viele organische Säuren, ferner die Hydrate und Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Digitized by Google

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt im allgemeinen die Löslichkeit bis zu einem gewissen Maximum zu, über welches hinaus keine weitere Lösung mehr stattfindet. Es sind dies die gesättigten Lösungen, welche beim Abkühlen eine gewisse Quantität des Salzes ausscheiden; die zurückbleibende Lösung ist gesättigt und heißt Mutterlauge. Viele Salze verbinden sich, wenn sie aus einer Lösung in Form von Krystallen austreten, mit Wasser (Krystallwasser).

Manche neutralen Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Metalle enthalten, (z. B. K_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$) vermögen sich in Lösungen miteinander zu einem sogenannten Doppelsalze zu vereinigen (und die K_2SO_4. $Al_2(SO_4)_3 + 24\ H_2O$ Alaun). Das im Alaun chemisch gebundene Wasser ist das schon besprochene Krystallwasser.

Viele krystallisierte Körper verlieren an trockener Luft ihr Krystallisationswasser, sowie an der Oberfläche ihre Krystallform, und allmählich zerfallen sie vollständig zu einem Pulver (verwittern); dasselbe erreicht man rasch durch Erhitzen der Salze (Calcinierte Salze).

In diesem Zustande werden natürlich gleiche Mengen calcinierte Salze dem krystallischen Salze gegenüber bedeutend höheren Wirkungswert haben. Soda ist Natriumcarbonat und krystallisiert mit 10 Moleculen H_2O: $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$; statt 100 *g* krystallisierter Soda wären nur 43 *g* der calcinierten Soda in Verwendung zu bringen. Manche Salze verändern beim Calcinieren die Farbe, so wird der blaue Kupfervitriol weiß und zeigt dann an der Luft, sowie in alkoholischen, ätherischen Lösungen etc. jede Spur Wasser an.

Mitunter ist der Verwitterungsprocess mit einem Oxydationsprocesse verbunden, so beim Natriumsulfit, welches sich in Natriumsulfat verwandelt, $Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$, ein derartig ververwittertes Salz ist somit für seine ursprüngliche Bestimmung nicht mehr geeignet.

Viele Salze ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließen, man nennt sie hygroskopisch.

Wenn man krystallisierte Salze im Wasser auflöst, so entsteht eine mitunter sehr beträchtliche Abkühlung (kalte Mischungen), während beim langsamen Übergießen calcinierter Salze mit Wasser zumeist starke Erwärmung eintritt.

8. Periodisches System der Elemente.

Wir haben bisher die Elemente in 2 Gruppen eingetheilt, in die Ametalle und Metalle, ferner benützten wir die Valenz der Elemente zur weiteren Gruppierung. Eine bessere Systemisierung der Elemente ergibt sich, wenn man nach Mendelejeff und

Digitized by Google

L. Meyer die Elemente nach aufsteigendem Atomgewichte ordnet:
H_1 He_4 Li_7 Be_9 B_{11} C_{12} N_{14} O_{16} Fl_{19} **Na** $_{23}$ Mg_{24} Al_{27} Si_{28} P_{31} S_{32} Cl_{35} K_{39}, Ca_{40}, Sc_{44}, Tl_{48}, V_{51}, Cr_{52}, Mn_{55}, Fl_{56} etc.

Man ersieht aus dieser Aufstellung, dass von Lithium angefangen nach je 7 Elementen, solche mit großer Ähnlichkeit wiederkehren, z. B. Li, Na, K, ... Be, Mg, Ca .... B, Al, ... C, Si, ... N, P, ... O, S, ... Fl, Cl, ...

Es ergeben sich siebengliederige Reihen (Perioden) von Elementen; deren erste mit Lithium beginnt und mit Fluor endet, Mendelejeff nennt sie die Reihe der typischen Elemente.

							1. Li_7	Be_9	B_{11}	C_{12}	N_{14}	O_{16}	Fl_{19}			
							2. Na_{23}	Mg_{24}	Al_{27}	Si_{28}	P_{31}	S_{32}	Cl_{35}			
3.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
5.	Cs	Ba	La	Ce	Ne	Pr	Sa	—	—	—	Gd	—	Tb	—	Er	—	Tu
6.	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
7.	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die beiden ersten Reihen (Perioden) bestehen aus je sieben Elementen, in welchen die untereinander stehenden eine große Ähnlichkeit zeigen. Die dritte und vierte Reihe besteht aus je siebzehn Elementen, die Reihen fünf und sechs sind unvollständig. In der siebenten Reihe stehen bis jetzt nur die Elemente Thorium = 234 und Uran = 240.

Somit ergeben sich zwei kleine Perioden (Reihe 1 und 2) und drei große Perioden, deren entsprechende Glieder eine nahezu volle Analogie aufweisen, wie z. B. K, Rb, Cs — Ca, Sr, Ba etc.; man nennt diese ähnlichen Elemente auch homolog. Es sind auch die ersten Glieder der drei großen Perioden ähnlich denen der zwei kleinen, z. B. K, Rb, Cs gleichen dem Na und Li; Ca, Ba, Sr dem Mg und Be. Alsdann nimmt die Ähnlichkeit ab, verschwindet scheinbar in den mittleren Gliedern und erscheint aber wieder im hohen Grade am Ende der Perioden (siehe Fl, Cl und Br, J, ferner O, S und Se, Te — N, P, As, Sb). Es ergibt sich bei dieser Aufschreibung der Elemente nach steigendem Atomgewichte und Gruppierung derselben, die höchst überraschende und interessante Thatsache, dass Elemente übereinander zu stehen kommen, die man längst als zusammengehörig erkannte, wie z. B. die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle etc. In allen fünf Perioden zeigt sich eine allmähliche gesetzmäßige Änderung der Eigenschaften der nebeneinander stehenden (heterologen) Elemente.

Am deutlichsten ergibt sich dies bei den Reihen 1 und 2. Mit steigendem Atomgewicht sehen wir z. B. in der Reihe 2 ein allmähliches Anwachsen der Valenzverhältnisse:

$Na(OH)_1$ $Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ $S(OH)_4$ $P(OH)_5$ $S(OH)_6$ $Cl(OH)_7$

und gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der

Digitized by Google

		1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe	8. Gruppe		
Hydrüre		—	—	—	EH_4	EH_3	EH_2	EH			E_2H_2
Hydroxyde		$E(OH)$	$E(OH)_2$	$E(OH)_3$	$E(OH)_4$	$E(OH)_5$	$E(OH)_6$	$E(OH)_7$	$E(OH)_8$	$E(OH)_6$	$E(OH)_4$
I.	1	H_1 Li_7	Be_9	B_{11}	C_{12}	He_4 N_{14}	O_{16}	Fl_{19}			
II.	2.	Na_{23}	Mg_{24}	Al_{27}	Si_{28}	P_{31}	S_{32}	Cl_{35}			
III.	3.	K_{39}	Ca_{40}	Sc_{44}	Ti_{48}	V_{51}	Cr_{52}	Mn_{55}	Fe_{56}	Ni_{58}	Co_{59}
	4.	Cu_{63}	Zn_{65}	Ga_{69}	Ge_{72}	As_{75}	Se_{78}	Br_{80}			
IV.	5.	Rb_{85}	Sr_{87}	Y_{88}	Zr_{90}	Nb_{93}	Mo_{95}		Ru_{101}	Rh_{102}	Pd_{106}
	6.	Ag_{107}	Cd_{111}	In_{113}	Sn_{118}	Sb_{120}	T_{127}	I_{126}			
V.	7.	Cs_{132}	Ba_{136}	La_{138}	Ce_{139}	$Ne_{137\cdot4}$ [1])	Pr_{142}	Sa_{149}			
	8.	Gd_{155}		Tb_{159}		Er_{165}		Tu_{169}			
	9.			Yb_{172}		Ta_{181}	W_{183}		Os_{190}	Ir_{192}	Pt_{193}
	10.	Au_{196}	Hg_{199}	Tl_{203}	Pb_{205}	Bi_{207}					
					Th_{231}		Ur_{238}				

[1]) Das früher an dieser Stelle befindliche Didym zerlegte Auer in zwei Elemente Neodym und Praseodym.

Digitized by Google

sauren Eigenschaften. Wenn auch die Valenz keine constante bleibende Eigenschaft der chemischen Atome ist, so erscheinen doch die Eigenschaften der chemischen Verbindungen in hohem Grade von der Valenz abhängig, mitunter sogar in höherem Grade, als vom Atomgewichte. Chrom, Mangan und Eisen sind in ihren Verbindungen, wo sie dreiwertig auftreten, den Aluminiumverbindungen sehr ähnlich, ohne dass dies im vorliegenden periodischen System zum Ausdrucke kommt. Immerhin hat aber dieses System hohen Wert. In den meisten Fällen zeigen die Verticalreihen analog sich verhaltende Elemente, nur muss man dabei die Nebenreihen unterscheiden, z. B. ist Ge und Sn dem Si viel ähnlicher als Ti und Zr, welche mit Ce und Th die Nebenreihe der vierwertigen Elemente bilden; an Mg schließt sich sehr enge Zn, Cd, Hg, während Ca, Sr, Ba hier die Nebenreihe bilden.

Zu beachten ist, dass die Verbindungen der ersten Elemente der ersten Reihe in ihrem Verhalten immer den der Verbindungen der Elemente der nächstfolgenden Gruppe der zweiten Reihe zuneigen z. B. Lithiumverbindungen sind bezüglich der Löslichkeit den Magnesiumverbindungen sehr ähnlich; ferner existieren Analogien zwischen Be und Al, ferner B und Si; andererseits zeigen Hg und Tl Analogien zum Ag, Au zeigt sich zwar im AuCl und AuOH einwertig und gehört zur Gruppe I, schließt sich aber mit dem Hydrate $Au(OH)_3$ dem Co, Rh, Ir an; Pb tritt zumeist zweiwertig auf und neigt dann zu den Elementen Ca, Ba, Sr. Wismut bildet als dreiwertiges Element gerne basische Salze wie das Aluminium.

Bei den physikalischen Eigenschaften der Elemente zeigt sich deren inniger Zusammenhang mit dem Atomgewicht, sie sind Functionen der Größe des Atomgewichtes. Vor allem gilt dies für die Dichtigkeit der Elemente.

Es findet mit der Erhöhung des Atomgewichtes gleichsam eine Condensation der Materie statt, welche sich in der verminderten Flüchtigkeit ausdrückt; auch erleiden die Eigenschaften mit steigendem Atomgewichte eine Veränderung, z. B. Fluor ist gasförmig, ebenso Chlor; kann aber leicht zu einer Flüssigkeit condensiert werden, Brom ist flüssig, Jod fest; ebenso ist Fluor am energischesten, das Jod am schwächsten bei der Einwirkung auf andere Körper; es wird daher auch jedes höhere Element durch die niedrigeren aus seinen löslichen Metall- oder Wasserverbindungen ausgeschieden.

In dem System sind Lücken, welche durch Striche angedeutet sind, und welche durch erst zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden müssen, wie es z. B. beim Gallium, Scandium und Germanium etc. bereits der Fall war.

Das periodische System enthält die wichtigsten, älteren, chemischen Anschauungsweisen in sich vereint und muss, wenn sie sich auch nicht vollständig frei von Einseitigkeit zeigt, als in hohem Grade bedeutsam anerkannt werden, da sie dem Wege der Forschung viele neue Anhaltspunkte gegeben und somit die Entwicklung der anorganischen Chemie gefördert hat.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Photographische Chemie und Photochemie.

1. Die Ametalle.

1. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon.

Wasserstoff. Hydrogenium, $\overset{I}{H} = 1$.

Der Wasserstoff ist ein $14^1/_2$mal leichteres Gas als Luft; es wird daher zur Füllung von Luftballons verwendet. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos und findet sich nicht nur auf unserer Sonne und dem dazugehörigen Planetensystem, sondern auch auf jedem Fixstern. Im freien Zustand entweicht Wasserstoffgas bisweilen im Kalisalzbergwerk von Stassfurt; die Hauptmenge des Wasserstoffs findet sich gebunden an Sauerstoff als Wasser. Es kann daraus durch Natrium leicht abgeschieden werden, schwieriger durch Erdalkali- oder Erdmetalle; die schweren Metalle wie Zink, Eisen wirken in der Glühhitze stark reducierend auf überhitzten Wasserdampf; durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Metalle wird leicht Wasserstoffgas erhalten:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4.$$

Bor, Aluminium, Beryllium, Zink, Eisenstaub geben mit den Alkalihydraten Wasserstoff:

$$Al_2 + 6NaOH = 2Al(ONa)_3 + 3H_2.$$

Verdünnte Säuren, durch den elektrischen Strom zersetzt, scheiden an der Kathode Wasserstoff ab. Durch starke Abkühlung und hohen Druck lässt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten.

Wasserstoff im status nascens wirkt außerordentlich reducierend. E. Cohen fand, dass Wasserstoff Bromsilber-Gelatineschichten reducieren kann; er legte die Platten in verdünnte Natronlauge, die mit etwas Platinchlorid vermischt war; beim Durchleiten von Wasserstoff wurde die Platte infolge der Reduction des Bromsilbers geschwärzt. Im gasförmigen Zustande reduciert er in der Glühhitze viele Oxyde und bei gewöhnlicher Temperatur auch Chlorsilber.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$
$$AgCl + H = Ag + HCl.$$

Mit Fluor verbindet er sich unter Feuererscheinung direct, während mit Chlor gemischt erst bei Einwirkung des Lichtes die chemische Verbindung HCl entsteht. Wasserstoff und Sauerstoff gemischt, sind nicht lichtempfindlich, erst durch bedeutende Erhitzung findet die Bindung zu Wasser H_2O statt; Wasserstoff lässt sich daher an der Luft entzünden; er brennt mit kaum leuchtender Flamme, entwickelt jedoch dabei sehr hohe Temperaturen, so dass

Digitized by Google

bei Verbrennung von 1 *g* oder 11·2 Liter Wasserstoffgas 34·5 Liter Wasser von 0° auf 1° erwärmt oder 345 *g* Wasser von 0° auf 100° C erhitzt werden können. Das Gasgemenge von 2 Vol. H und 1 Vol. O (oder H und Luft) nennt man Knallgas, weil es beim Anzünden momentan unter Explosion verbrennt, auch der elektrische Funke, selbst nur der Platinschwamm bringt Knallgas zur Entzündung.

Ein Kalk-, Magnesia- oder Zirkoncylinder wird in der Flamme des Knallgasgebläses derart weißglühend und intensiv leuchtend (Drummond'sches Kalklicht), dass er für photographische Zwecke z. B. bei der Mikrophotographie bei Projectionsapparaten gut verwendbar ist. Anstatt des Wasserstoffes wird gewöhnliches Leuchtgas benützt. In neuerer Zeit findet für photographische Zwecke neben dem elektrischen Bogenlicht das Auer'sche Gasglühlicht, auch in der Form von Spiritus- und Ligroin-Glühlicht (100 Kerzen) immer weitere Verbreitung.

Sauerstoff. Oxygenium $\overset{II}{O} = 16$.

Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, ist 1·108 mal so schwer als Luft; 100 *kg* Luft enthalten 23 *kg* Sauerstoff, 76 *kg* Stickstoff und 1 *kg* Argon, oder 100 Liter Luft enthalten 21 Liter Sauerstoff, $78^1/_2$ Liter Stickstoff und $^1/_2$ Liter Argon. Bei —119·0° und 51 Atmosphären-Druck lässt sich Sauerstoff verflüssigen; die äußeren Eigenschaften des Sauerstoffes sind von denen der atmosphärischen Luft wenig verschieden. Leicht erhält man Sauerstoff durch Erhitzen von Quecksilberoxyd $HgO = Hg + O$ oder Kaliumchlorat: $KClO_3 = KCl + O_3$; KNO_3 gibt nur einen Theil des Sauerstoffes ab, ebenso Braunstein $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O$ desgleichen ein im Gemenge von Kaliumchlorat und Braunstein; ein gutes Verhältnis ist z. B. 250 *g* Kaliumchlorat, 15 *g* Braunstein, 1 *g* Kaliumpermangat. Der ausgewaschene und getrocknete Braunstein kann immer wieder verwendet werden.[1]) Wasserstoffhyperoxyd in Berührung mit Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, Calciumhyperchlorat $Ca(ClO)_2$ (ist im Chlorkalk enthalten) gibt leicht Sauerstoff ab: $Ca(ClO)_2 + 2H_2O_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2O_2$.

Aus Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ erhält man Sauerstoff, indem man das pulverisierte Salz in einen Glaskolben bringt, mit conc. Schwefelsäure bis zur Breiconsistenz übergießt, dann erhitzt; das entweichende Gas wird durch ein Gasleitungsrohr fortgeleitet. Sehr bequem lässt sich Sauerstoff mittest Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd herstellen. Chlorkalk wird gepresst und die Stücke desselben in den Kipp'schen Apparat gebracht und mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen; es beginnt sofort lebhafte Gasentwicklung; schließt man den Gashahn, so drängt das sich verdichtende Gas die Flüssigkeit zurück, und die Gasentwicklung hört auf.

Ein glimmender Span kommt im Sauerstoffgase zur Entzündung; jede Verbrennung geht im Sauerstoffe mit viel glänzenderer

[1]) Brit. J. of. Ph. 145. Phot. Nachrichten 1890, S. 190.

Digitized by Google

Lichterscheinung und höherer Wärmeentwicklung vor sich, als in der Luft; selbst Körper, die an der Luft nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur oder sehr feiner Vertheilung verbrennen, brennen im Sauerstoffe unter lebhaftem Funkensprühen. Diese Verbrennungen sind Oxydationserscheinungen. Mit Ausnahme des Helium, Fluor und Argon bilden alle Elemente Oxyde. Auch beim Athmen geht ein Oxydationsprocess vor sich, wobei das venöse Blut in arterielles durch Sauerstoffaufnahme übergeht und gleichzeitig Kohlendioxyd abgibt; die Pflanzen dagegen nehmen aus der Luft hauptsächlich Kohlendioxyd auf und geben Sauerstoff ab.

Besson untersuchte einige oxydierende Wirkungen durch Sauerstoff, welcher von der Sonne bestrahlt wurde; er wirkt hiebei häufig, als wenn er Ozon enthielte.[1]) Über Anwendung des Sauerstoffes in der Projectionskunst schrieb Dr. Krüß im Prometheus 1896.

Ozon. Lässt man durch Sauerstoffgas wiederholt den elektrischen Funken schlagen, so verdichtet sich der Sauerstoff, es macht sich ein eigenartiger, durchdringender Geruch bemerkbar; es entsteht eine allotropische Modification[2]) des Sauerstoffs, die man als activen Sauerstoff oder Ozon, O_3 bezeichnet. Ozon ist das energischeste Oxydationsmittel. Ozon ist auch in geringen Mengen zu verschiedenen Zeiten in der Luft nachgewiesen worden. Auf chemischem Wege erhält man Ozon beim Verreiben von Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermangat mit kalter concentrierter Schwefelsäure; auch bei allen Oxydationen, bei massenhafter Wasserverdunstung wird Ozon gebildet. Terpentinöl, ätherische Öle und Äther ozonisieren den Sauerstoff der Luft, besonders unter dem Einflusse des Lichtes und nehmen einen Theil davon in Lösung auf. Nach Boettcher bildet sich durch Wirkung des Lichtes auf Terpentinöl bei Gegenwart von Sauerstoff kein Ozon, sondern Wasserstoffsuperoxyd. Auf Wasser wirkt es allmählich unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

Viele organische Körper werden vom Ozon sehr kräftig oxydiert, org. Farbstoffe werden dabei gebleicht, z. B. wird Indigolösung und Lackmustinctur rasch entfärbt, die bleichenden Eigenschaften des Ozons wurden bereits praktisch verwendet, so z. B. zum Bleichen von alten Drucken und Kupferstichen, einfacher gelingt dies mit Wasserstoffsuperoxyd. Guajakharz wird durch Ozon in einen blauen Stoff umgewandelt: Guajaktinctur ist somit ein Reagens auf Ozon. Silber wird durch Ozon in Silbersuperoxyd, Blei in Blei-

[1]) Mayers Jahrbuch für Chemie 1896, S. 43.

[2]) Allotropie. Außer dem Sauerstoff gibt es auch noch andere Elemente und auch zusammengesetzte Körper, die bei derselben elementaren Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen; man nennt solche Körper isomere und die Erscheinung Isomerie; die Isomerie der Elemente nennt man Allotropie. Der Sauerstoff existiert also in zwei allotropischen Modificationen.

Digitized by Google

superoxyd, Schwefel in Schwefelsäure, Schwefelblei in Bleisulfat verwandelt.

Schwefelgetonte Photographien ohne Gold, wie sie früher gebräuchlich waren und infolge falschen Gebrauches der gemischten Ton- und Fixierbäder auch heute wieder vielfach vorkommen, bleichen in ozonisierter Luft sehr rasch aus, während goldgetonte Bilder dieser Einwirkung ziemlich gut widerstehen, vorausgesetzt, dass alle Spuren des Fixiersalzes durch Wasser entfernt wurden. Durch Ozon gebleichte Bilder enthalten Silbersulfat und eventuell Bleisulfat; durch Schwefelwasserstoffdämpfe können sie wieder geschwärzt werden.

Aus Jodkalium macht Ozon Jod frei, daher ozonisierter Äther durch Jodabscheidung aus der Jodierung rothes Collodion ergibt; vermischt man Jodkalium mit Stärkekleister und streicht selben auf Papier auf, so wird bei Gegenwart von Ozon sofort Blaufärbung der Stärke eintreten; blankes Silberblech wird durch Ozon geschwärzt und bildet eine sichere Probe auf Ozon, da die anderen oxydierenden Wirkungen, Blaufärbung von Stärkepapier auch mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Chlor, Brom, salpetriger Säure etc. eintreten.

Oxyde des Wasserstoffs.

Wasser H_2O. Das in der Natur vorkommende Wasser (Meerwasser, Quellwasser, Flusswasser, Mineralwasser) enthält mancherlei Stoffe gelöst, es wird als „hartes“ Wasser bezeichnet; durch Verdampfen des Wassers und nachfolgender Condensation der Dämpfe erhält man destilliertes Wasser (weiches Wasser); die im Fluss- und Brunnenwasser enthaltenen Salze wie die Carbonate des Calciums und Magnesiums bleiben zurück (Kesselstein), während manche organischen Stoffe und die flüchtigen Stoffe wie Luft, Kohlendioxyd, eventuell vorhandenes Ammoniak oder Schwefelwasserstoff gasförmig übergehen und sich bei der Abkühlung im Wasser wieder lösen; wird dem zu destillierenden Wasser von vorneherein Kaliumpermanganat und etwas Kalilauge zugesetzt, so erhält man sehr reines destilliertes Wasser, welches höchstens Spuren von Ammoniak enthält.

Zu beachten ist, dass Glasflaschen, bevor sie zur Aufbewahrung von destilliertem Wasser verwendet werden, durch strömenden Wasserdampf zu reinigen sind.

Reines Wasser bildet zwischen 0^0 und 100^0 eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die bei dem Drucke von 760 *mm* bei 100^0 siedet; in 1000 *m* Höhe liegt der Siedepunkt bereits bei 98^0; bei erhöhtem Drucke z. B. bei 5 Atmosphären siedet das Wasser erst bei 152^0; bei 4^0 C hat das Wasser seine größte Dichte, es wiegt 1 cm^3 Wasser 1 *g* und 1 Liter 1000 *g*.

Das Wasser ist das wichtigste Lösungsmittel und findet als solches in der Photographie ausgedehnteste Anwendung; Regen- oder Schneewasser besitzt für letztere Zwecke genügende Reinheit;

Digitized by Google

es enthält nur Spuren von Ammoniumnitrit; selbst manches Quellwasser (Wiener Hochquellenwasser) ist so rein, dass es ohne Nachtheil zum Ansetzen von Entwicklern, Fixierlösungen etc. verwendet werden kann; bei einigen Lösungen (z. B. von Kaliumoxalat) entstehen infolge der Wechselwirkungen mit den vorhandenen Carbonaten geringe Trübungen, bald wird durch Absetzen des Niederschlages Klärung eintreten; Silbernitratlösungen (Silberbäder) geben eine Trübung herrührend von Silbercarbonat und nicht von Silberchlorid; ein Tropfen Salpetersäure genügt in diesem Falle, um Klärung herzustellen, nur wenn Salpetersäure keine Klärung herbeiführt, enthält das Wasser Chloride.

Allzu hartes Wasser eignet sich zum Ansetzen photographischer Lösungen nicht, jedoch beim Auswässern von Copien schadet es nicht, wie sich Verfasser bei Herstellung von platinierten Celloidinpapier-Copien überzeugte. Es entstehen dabei ganz bedeutende Mengen von Niederschlägen, welche mitunter irrthümlich als Silberniederschläge gesammelt werden und schließlich sehr wenig Ertrag liefern, da die ausgeschiedenen Kalksalze das gleichzeitig sich abscheidende Chlorsilber an Quantität weit übertreffen; beim Ansäuern eines solchen Bodensatzes mit Salpetersäure bleibt das Chlorsilber ungelöst, während sich die anderen Stoffe zum größten Theile auflösen. Will man hartes Wasser weich machen, so geschieht dies am besten durch Aufkochen mit etwas Ammoniak; ein Zusatz von Soda ist infolge des schwer zu vermeidenden Überschusses für photographische Zwecke nicht sehr empfehlenswert.

Zur Unterscheidung reinen, weichen Wassers, von hartem Wasser, welches viele Kalksalze gelöst enthält, gibt eine Abdampfprobe auf einem Uhrglase schon einigen Aufschluss.

Um die Härte, d. h. den Kalkgehalt des Brunnenwassers zu bestimmen, setzt man zu einem bestimmten Volumen des zu prüfenden Wassers so viel einer bestimmten Seifenlösung, bis die Flüssigkeit beim Schütteln einen bleibenden Schaum erzeugt; besser ist es, in 300 cm^3 Wasser den Kalk als Oxalat durch oxalsaures Ammonium nebst etwas Ammoniak und Kochen zu fällen und dieses dann entweder gewichtsanalytisch zu bestimmen oder nach Zusatz von H_2SO_4 mittelst Chamäleonlösung zu titrieren.

Prüfungen auf Ammoniak, Nitrate, Nitrite können wie folgt durchgeführt werden: Man löst 1·3 g $HgCl_2$ in 80 cm^3 kochendem Wasser, setzt 3·5 g Jodkalium zu, wobei sich der entstehende Niederschlag löst, dazu kommen einige Tropfen $HgCl_2$-Lösung, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann setzt man 16 g Ätzkali zu und verdünnt auf 100 cm^3. Einige Tropfen dieser Lösung (Neßlers Reagens) erzeugen bei Gegenwart von Ammoniak im Wasser eine gelbe Trübung oder selbst einen braunen Niederschlag. — Man dampft 100 cm^3 Wasser zur Trockene und versetzt den Rückstand mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure und 1 Tropfen Brucinlösung; eine Blaufärbung zeigt Nitrate an. — Enthält ein Wasser Nitrite, so gibt es mit einigen Tropfen Schwefelsäure, sowie Jodkaliumstärkekleister eine Blaufärbung.

Zum Anreiben der lithographischen oder chemischen Tusche kann nur destilliertes Wasser verwendet werden, da die Seife der Tusche mit dem Kalke unlösliches Gerinsel von fettsaurem Calcium geben würde.

Digitized by Google

Eine einfache Wasserprobe[1]) hat das Jowaer Gesundheitsamt für Trinkwasser empfohlen: Man setzt eine Lösung von 12 Th. Kaliumhydroxyd, 3 Th. Kaliumpermanganat in 480 Th. destilierten Wasser her. Davon werden 1—2 Tropfen einem Glase Wasser zugefügt. Wenn eine andauernde Färbung erzielt wird, ist das Wasser als Trinkwasser brauchbar; verschwindet die anfängliche Farbe rasch, so ist es nicht trinkbar.

Reines destilliertes Wasser darf auf Lackmuspapier nicht reagieren und mit Chlorbaryum, mit Silbernitrat, mit Schwefelammonium, Ammoniumoxalat keine Trübungen geben; es muss die Probe auf organische Substanzen mit Kaliumpermanganat aushalten und beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2. Reines Wasserstoffsuperoxyd ist eine dickflüssige, klare, farblose Flüssigkeit; das Handelsproduct enthält circa 3% H_2O_2, es soll im reinen Zustande frei von Schwefelsäure, Thonerde, Phosphorsäure und Magnesia sein. Das Handelsproduct enthält fast immer phosphorsaure Thonerde. Wenn es nicht sauer ist, zersetzt es sich leicht, dabei sind schon Explosionen vorgekommen; es werden bei der Fabrication einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure beigemischt. In dem verdünnten Zustande ist es lange Zeit haltbar, wenn es nicht durch Eisen-, Mangan-, Aluminiumoxyd- oder Kieselsäure verunreinigt ist; man kann die Verunreinigungen durch Zusatz von etwas Barytwasser fällen, filtriert, säuert mit Schwefelsäure an und filtriert abermals.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt kräftig oxydierend, bleicht Pflanzenfarben, scheidet Jod aus Jodkalium, verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, die Erdalkalien in Superoxyde, Bleioxyd in Bleisuperoxyd; mit feinvertheiltem Gold, Platin, Silber, und MnO_2 in Berührung entwickelt es Sauerstoff. Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd zersetzen H_2O_2 unter Sauerstoffabscheidung und gleichzeitiger Reduction der Oxyde; auch Übermangansäure, Chromsäure werden durch H_2O_2 reduciert. Um Wasserstoffsuperoxyd in einer Lösung zu erkennen, säuert man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, überschichtet in der Eprouvette mit etwas Äther und gibt einige Tropfen Kaliumdichromatlösung zu; beim Umschütteln färbt sich der Äther vorübergehend blau.

Wasserstoffsuperoxyd ist zum Bleichen (von Elfenbein, Haaren, Federn, Papier, alten Kupferstichen) gut verwendbar; in der Photographie wurde es zum Zerstören der letzten Reste von Fixiersalz in Trockenplatten empfohlen; es oxydiert auch Sulfite und Hypochlorite sofort. Nach Eder erhält Wasserstoffsuperoxyd eine Emulsion beim Kochen klar.

Man kann es durch Umsetzung von Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure oder mit Wasser und Kohlendioxyd erhalten. Maßanalytisch kann der Gehalt an H_2O_2 einer Lösung durch Chämeleonlösung bestimmt werden:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = O_{10} + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

[1]) Phot. Corr. 1897. S. 352.

Digitized by Google

Stickstoff, Nitrogenium, N.

Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas und bildet den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft; bei —146° und einem Druck von 35 Atmosphären verflüssigt sich der Stickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit. Stickstoff ist auch bei höheren Temperaturen ein sehr indifferentes Gas, nur Lithium und Magnesium verbinden sich damit und bilden Nitride: $Mg_3 + N_2 = Mg_3N_2$. Brennende Stoffe erlöschen in einem Gefäß, welches mit Stickstoff gefüllt ist; Thiere ersticken darin; Stickstoff ist nicht giftig. Wenn durch die Einwirkung der elektrischen Gewitterentladung die Bindung der beiden Stickstoffatome gelockert wird, so erweist sich das Gas sehr reactionsfähig und bildet mit dem vorhandenen Wasserdampf und Sauerstoff Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

$O=N-O-N=O$ $O=N-O-N=O$	$\overset{V}{N_2O_5}$	Stickstoffpentoxyd,	$\overset{V}{HNO_3}$ Salpetersäure
	$\overset{IV}{NO_2}$	Stickstoffdioxyd	
$O=N-O-N=O$	$\overset{III}{N_2O_3}$	Stickstofftrioxyd	$\overset{III}{HNO_2}$ Salpetrige Säure
	NO	Stickoxyd	
$N=N$ $\diagdown O \diagup$	$\overset{III\text{ od }V}{N_2O}$	Stickoxydul	$\overset{III}{(HNO)_2}$ Untersalpetrige Säure $HO-N=N-OH$

Das Stickstoffoxydul ist ein Beispiel für ringförmige Lagerung der Molecule: ersetzt man in der Formel O durch = NH, so ergibt sich $N=N$ die Stickwasserstoffsäure mit einen Ring von 3 Stickstoffatomen. $\diagdown NH \diagup$

Stickstoffpentoxyd entsteht bei der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes Silbernitrat: $4\,AgNO_3 + 2\,Cl_2 = 4\,AgCl + N_2O_5 + O_2$. Es stellt farblose, glänzende Krystalle dar, mit Wasser entsteht Salpetersäure $N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3$.

Stickstoffdioxyd entsteht beim Erhitzen von Bleinitrat: $2\,Pb(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + 2\,PbO + O_2$. Es bildet ein braunrothes giftiges Gas von erstickendem Geruche, wirkt ätzend und färbt die Haut gelb. Mit Wasser geht der Process wie folgt vor sich:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2, \text{ in der Wärme:}$$
$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Bei 27° ist es noch dampfförmig aber bereits polymerisiert: $2\,NO_2 = N_2O_4$ Stickstofftetroxyd. Stickstoffdioxyd bildet sich bei vielen Reductionsprocessen der Salpetersäure.

Stickstofftrioxyd entsteht bei der Oxydation der untersalpetrigen Säure und des Hydroxylamins und bei der Reduction der Salpetersäure. Es ist nur in Kältemischung beständig als blaue Flüssigkeit, schon bei — 2° zerfällt es in N_2O_4 und NO. Mit Wasser gibt es salpetrige Säure HNO_2. Die salpetrige Säure ist nur in wässeriger Lösung und in den Salzen bekannt; sie bläut Jodkaliumstärkepapier und verwandelt aromatische Basen in Diazoverbindungen. Ihre Salze heißen Nitrite.

Stickoxyd NO bildet sich, wenn man Kupfer mit verdünnter Salpetersäure behandelt; es ist ein farbloses Gas, welches aber an der Luft in Stickstoffdioxyd übergeht: $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$. Mit Schwefelkohlenstoff gemengt brennt es mit einer großen, bläulichweißen, schön leuchtenden Flamme, welche

Digitized by Google

sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist und daher für phot. Zwecke Verwendung fand.

Stickoxydul bildet sich bei der Reduction der höheren Oxyde des Stickoxydes durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure oder besser einem Gemenge von Salpetersäure in Schwefelsäure; beim Erhitzen von Ammoniumnitrat $(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O$. Es ist farblos, süßlich an Geruch und Geschmack, im Wasser ziemlich löslich, unterhält das Brennen; eingeathmet bewirkt es Gefühllosigkeit — in reinem Zustand wirkt es erstickend.

Untersalpetrige Säure (Nitrosylsäure) $H_2N_2O_2$ bildet sich bei der Oxydation von Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkalien; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie ein farbloses Öl, welches bei der Abkühlung sofort erstarrt. Die Säure ist explosiv. Von ihren Salzen ist das Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$ schwerlöslich und beständig.

Salpetersäure, HNO_3. Die Salpetersäure findet sich in sehr geringer Menge an Ammonium gebunden in der Atmosphäre, im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern. Die Salze dieser Säuren z. B. $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$ sind sehr verbreitet (Süd-Peru, Chilesalpeter).

Destilliert man Natronsalpeter mit Schwefelsäure, so erhält man als Destillationsproduct die leichte flüchtige Salpetersäure $NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$. Das so erhaltene Product ist gelb und verunreinigt durch Chlor oder Jod und Stickoxyde, auch enthält es Wasser. Durch nochmalige Destillation dieser Säure mit den gleichen Vol. Schwefelsäure bei vermindertem Drucke erhält man eine reine Salpetersäure, insbesonders wenn die ersten chlorhaltigen Tropfen des Destillates separat aufgefangen werden.

Reine Salpetersäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 86° siedet; spec. Gewicht bei 15° 1·530. Folgende Tabelle gibt die spec. Gewichte verdünnter Salpetersäure und deren Gehalt an HNO_3 an.

Spec. Gewicht	100 *gr* enthalten HNO_3	100 *cm*³ enthalten HNO_3	Spec. Gewicht	100 *gr* enthalten HNO_3	100 *cm*³ enthalten HNO_3	Spec. Gewicht	100 *gr* enthalten HNO_3	100 *cm*³ enthalten HNO_3
1·530	100·00	153·0	1·460	79·98	116·8	1·250	39·82	49·8
1·515	99·07	150·1	1·450	77·28	112·1	1·190	30·88	36·7
1·510	98·10	148·1	1·440	74·68	107·5	1·120	20·23	22·7
1·505	96·39	145·1	1·430	72·17	103·2	1·060	10·68	11·3
1·500	94·09	141·1	1·420	69·80	99·1	1·030	5·5	5·7
1·490	89·60	133·5	1·410	67·50	95·2	1·020	3·7	3·8
1·480	86·05	127·4	1·400	65·30	91·4	1·010	1·9	1·9
1·470	82·90	121·9	1·320	50·71	66·9			

Verdünnte Salpetersäure hat einen höheren Siedepunkt als concentrierte. Die gewöhnliche Salpetersäure mit dem spec. Gewicht 1·2 enthält 33% HNO_3; sie kommt mit verschiedenen spec. Gewichten im Handel vor. Sehr gebräuchlich ist die Säure mit dem spec. Gewicht 1·414 (ca. 68%ig) von der Formel $2HNO_3$, $3H_2O$. Neben der reinen Säure verkauft man auch noch „Acid.

Digitized by Google

nitric. crud.", welche Eisen, Schwefelsäure und viel Chlor enthält, auch salpetrige Säure, Jodsäure und Arsen wurden nachgewiesen. Für Pyroxylinerzeugung wird zumeist Säure mit dem spec. Gewicht 1·4 verwendet; Säure mit dem spec. Gewicht 1·45 ist theuer und wenig beständig und färbt sich schon am Lichte bald gelb, da NO_2 abgeschieden wird: $2HNO_3 = H_2O + O + 2NO_2$. Der frei werdende Sauerstoff kann ein Zersprengen der verschlossenen Flasche bewirken; die Salpetersäure soll daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Kohle, Schwefel und Metalle zersetzen die Salpetersäure, indem sie ihr Sauerstoff entreißen, während Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul, salpetrige Säure als Reductionsproducte entstehen. Die Salpetersäure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Die rothe, rauchende Salpetersäure Acid. nitric. fum. pur. (spec. Gewicht 1·48) enthält NO_2 gelöst, sie ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und (salpetriger) Säure. Sie wirkt in noch höherem Grade oxydierend als die gewöhnliche Salpetersäure.

In der Salpetersäure lösen sich die meisten Metalle auf, es entstehen Salze der Salpetersäure oder Nitrate. Bleinitrat und Kupfernitrat reagieren sauer und wirken in wässeriger Lösung ähnlich wie die freie Säure, kräftig oxydierend; die Alkalinitrate reagieren neutral und geben in wässeriger Lösung keinen Sauerstoff ab, wohl aber im festen Zustande beim Erhitzen. Die Salpetersäure bildet im Wasser leicht lösliche Salze, was photographisch von Bedeutung ist, da alle lichtempfindlichen Papiere Nitrate enthalten; manche Nitrate sind im Alkohol löslich, und selbst im Alkohol-Äther, z. B. $LiNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ etc., daher sie sich in Celloidinpapieren vorfinden und infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften die Qualität der Papiere beeinflussen. Kupfer, Silber, Blei und Zinn werden von der concentrierten Säure kaum angegriffen, enthält sie aber salpetrige Säure oder wird sie mit Wasser verdünnt, so geht die Einwirkung rasch vor sich.

Wird das Metall infolge kurzer Einwirkung oberflächlich von der Säure gelöst, so nennt man diesen Vorgang eine „Ätzung". Gold und Platin werden nicht gelöst. Da man mittelst Salpetersäure das lösliche Silber vom unlöslichen Gold scheiden oder trennen kann, so wurde sie früher allgemein Scheidewasser genannt. Eisen und Aluminium werden von der concentrierten Säure nicht gelöst, es bildet sich eine Oxydschichte, und erst nach Entfernung derselben tritt lebhafte Einwirkung auf.

Organische Stoffe werden ebenfalls von der Salpetersäure oxydiert oder zersetzt, wobei häufig nitrierte Verbindungen entstehen, wie dies bei der Einwirkung des Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose der Fall ist; es entstehen die photo-

Digitized by Google

graphischen Pyroxyline, deren Lösung in Alkohol-Äther das Collodion darstellt.[1])

Der Photograph verwendet die Salpetersäure zum Ansäuern des Silberbades, zum Auflösen des Silbers, mit Salzsäure gemischt als Königswasser zur Herstellung der Goldlösungen; zum Reinigen der Glasplatten im nassen Collodionverfahren, zur Pyroxylinbereitung, (Zinkätzung in der Vervielfältigungstechnik[2]) etc.

Salze der Salpetersäure entstehen bei vielen photographisch wichtigen Umsetzungsprocessen und sind die Eigenschaften dieser Salze, sowie ihr Einfluss auf jeden jeweiligen photographischen Process wohl zu beachten.

Metallätzungen. Eine ausgedehnte Verwendung findet die Salpetersäure in der Zinkätzung. Dieselbe bezweckt die Herstellung von Druckplatten (Clichés), welche gleichzeitig mit den Lettern auf der Buchdruckerpresse gedruckt werden können.[3]) Zu dem Zwecke muss auf der Metallfläche ein säurefestes Bild erzeugt werden.

a) Technische Grundlage für Metallätzungen und Flachdruck.

Um ein Bild auf die zu ätzende Platte zu bringen, dient:

1. Das directe Zeichnen mit säurefesten Farben.

2. Die Umdruckverfahren, bei welchen eine auf Papier hergestellte Zeichnung, ein Abdruck oder eine photographische Copie (mittelst Chromatgelatine-Process hergestellte „Fettcopie") auf die Zinkplatte übertragen wird (Umdruck). Dieser Umdruck wird mit Druckerschwärze und Harzpulver verstärkt und widersteht nun der Einwirkung der Säure.

3. Das directe photographische Copierverfahren, bei welchem die Zinkplatte entweder mit einer lichtempfindlichen Asphaltschichte[4]) oder einer Chromatschichte präpariert wird. Hierauf erfolgt das Copieren unter einem Negativ. Die mit Terpentinöl entwickelte Asphaltcopie widersteht der Ätzung.

---

[1]) A. Lainer. Phot. Chemie II. Org. Ch. S. 89—106.

[2]) Die Vervielfältigungstechnik kann unterschieden werden:

I. In die graphischen Künste im engeren Sinne, wie den Kupferstich, Stahlstich, Radierung, Lithographie und Holzschnitt.

II. In die photographischen Vervielfältigungstechniken.

Letztere können wieder getrennt werden:

a) In die photographischen Copierprocesse.

b) In die photomechanischen Methoden.

1. Tiefdruck (Heliogravure) mittelst Ätzung und Galvanoplastik.
2. Hochdruck (Zinkätzung, Autotypie, Photoxylographie).
3. Hochdruck (Photolithographie, Lichtdruck).

III. Hieran reihen sich noch die Vervielfältigungsverfahren für mehrfarbige Originale (Farbendruck), zu welchen die Methoden des Hochdruckes und des Flachdruckes durch Übereinanderdruck verschiedener Farbplatten oder Clichés verwendet werden können. Farbenbilder mit einmaligem Drucke können mittelst der Photogravure in künstlerischer Ausführung hergestellt werden; außerdem sind zu erwähnen der Schablonendruck, Turati's Synchromie und der Irisdruck.

[3]) Man unterscheidet die Zinkhochätzung in Strichmanier und die Autotypie auf Zink und Kupfer.

[4]) Siehe A. Lainer Phot. Chemie, II. Th., Organische Chemie S. 6—23.

Digitized by Google

Das Chromatverfahren ist entweder das Chromalbuminverfahren oder das Emailverfahren. Beim **Chromalbuminverfahren** wird die Platte 2—3 mal von diagonalen Ecken aus mit einer Chromalbuminlösung (z. B. 180 *g* Wasser, 20 *g* frisches Eiweiß[1]) 2 *g* Amoniumbichromat, circa 2 Th. Ammoniak oder 20 H_2O, 1 *g* Ammoniumbichromat, 3 *cm*³ Alkohol und 20 *cm*³ Eiweißlösung) übergossen und auf der Drehscheibe egalisiert, getrocknet und copiert (in der Sonne circa 2—5 Minuten, bei elektrischem Lichte doppelt so lange). Hierauf walzt man die Platte mit Umdruckfarbe unter Zusatz von einigen Tropfen Lavendelöl ein, legt sie in Wasser und entwickelt das Bild unter zartem Reiben mittelst Baumwolle.

Das **Emailverfahren** wird hauptsächlich für **Autotypie** angewendet. Die Autotypie bezweckt die Vervielfältigung von Halbtonbildern, z. B. phot. Naturaufnahmen mittelst Buchdruckclichés; es müssen daher die Halbtöne in eine Linien- oder Punktschattierung umgesetzt werden. Dies wird erreicht, indem man bei der phot. Aufnahme in einer gewissen Entfernung (Rasterdistanz) vor der lichtempfindlichen Schichte ein sog. Raster anbringt; es ist dies eine Glasplatte, welche mit einem dichten gleichmäßigen Netz von zarten, undurchsichtigen schwarzen Linien (40—60 per 1 *cm*) versehen ist; letztere bilden auf der lichtempfindlichen Schichte Kern- und Halbschatten, die das optische Bild durchsetzen und je nach der Helligkeit der Objectstelle, Linien wechselnder Breite darstellen; es resultiert nach dem Entwickeln und Fixieren das „Raster-Negativ", auf welchem die Halbtöne durch Verbreiterung und Verschmälerung der Rasterlinien derart ausgedrückt sind, dass in den tiefsten Schatten nur mehr zarte Linienreste sichtbar sind, während sie in den höchsten Lichtern dicht aneinanderstehen; bei der Verwendung des gebräuchlichen Kreuzrasters entsteht eine aus Punkten gebildete Abschattierung, dabei spielt die Wahl der Blendenform eine Rolle.

Beim Emailverfahren wird die Metallplatte mit einer lichtempfindlichen Lösung (z. B. 200 Th. Le Pages Fischleim, 600 *cm*³ Wasser, 200 *g* frischgeschlagenes Eiweiß, 17 *g* Ammoniumbichromat, circa 15 Tropfen Ammoniak) 2—3 mal übergossen und auf der Drehscheibe egalisiert und getrocknet. Nach dem Copieren wird die Platte in Wasser gelegt und unter leichtem Schwenken entwickelt, bis die Copie rein dasteht (Färbebad, Methylviolett in Wasser), dann wird getrocknet und erhitzt, bis das Bild braun wird (bei Zink hellbraun, bei Kupfer kastanienbraun); dadurch wird die Schichte derart gehärtet, dass sie der Ätzung genügend widersteht. Die Kupferplatte wird mit Eisenchlorid geätzt.

Bei der autotypischen Ätzung auf Zink wird die Copie rechtwinklig mit Lack umrahmt und die Rückseite der Platte bestrichen. In einer Porzellanschale wird mit filtriertem und verdünntem Tiefätzbad für Strichsachen[2]) und unter fortwährendem Pinseln 1—2 Minuten lang geätzt; eventuell bei Negativen, welche die Lichten zu sehr geschlossen und die Schatten zu offen haben, muss nach der ersten kurzen Ätzung in schwächerer Säure die Platte mit der polierten Lederwalze und Buchdruckfarbe eingewalzt und mit Colophonium eingestaubt und erwärmt werden, damit die Schatten Deckung bekommen und die Lichten tiefer geätzt werden können. War die Copie durch den Chromeiweißprocess erhalten, so wird sie nach der ersten kurzen Ätzung mit Drachenblut eingestaubt, dadurch füllen sich die Schatten mit dem rothen Harze voll und können tiefer geätzt werden.

Zinkhochätzung in Strichmanier. Während die Asphaltcopien direct in 2%iger Salpetersäure 1—2 Minuten lang geätzt werden können, müssen die mittelst Umdruck erzeugten Bilder vorerst mit Colophonium eingestaubt werden. Der überschüssige Staub wird mit dem Pinsel entfernt und die

---

[1]) Frisches Hühnereiweiß wird zu Schnee geschlagen und nach mehreren Stunden die entstehende klare Lösung verwendet.

[2]) Tiefätzbad 500 H_2O, 200 HNO_3, 200 HCl. Siehe Klimsch: Die Praxis der modernen Reproductions-Verfahren.

Digitized by Google

Platte wieder erwärmt, damit Farbe und Harz verschmelzen. Rand und Rückseite der Platte werden mit Lack bestrichen.

Die Platte wird nun in verdünnte Salpetersäure 2—3%ig 1—3 Minuten gelegt, bis ein schwaches Relief entsteht (Anätzen). Die dabei auftretenden Gasbläschen werden mittelst eines Pinsels vom Metalle entfernt. Nach dem Anätzen wird die Platte abgespült, mit Gummilösung und fetter Farbe behandelt und getrocknet. Die erste Ätzung darf nicht zu weit fortgesetzt werden, weil die Säure nicht nur in Verticalebenen wirkt, sondern auch seitlich in das Metall ätzt und daher die Zeichnung unterfressen würde. Um dies zu verhüten, müssen nach der ersten Ätzung die bloßgestellten Seitenwände gedeckt werden. Dies geschieht nun durch Aufstauben von feinem Colophoniumpulver und Erhitzen, wodurch Farbe und Harz schmelzen, über die Seitenwände der Ätzung herabfließen und dadurch bei folgender Ätzung die Unterätzung verhüten. Bei 6—10mal wiederholtem, derartigen Vorgang entstehen die sog. Ätzstufen. Zum Schlusse wird die Harzschichte mit Benzol gelöst, mit glatter Lederwalze Farbe aufgetragen, Colophonium aufgestaubt und angeschmolzen. Nun werden die scharfen Stufen abgeätzt (Rundätzung, Reinätzung). Dieser Vorgang wird 2—3 mal wiederholt. Die fertige Platte wird eventuell verkupfert und auf Holz montiert dem Buchdrucker abgeliefert.[1])

Beim **Flachdruck** verwendet man den Lithographiestein, Aluminium- oder Zinkplatten und erzeugt mittelst Handzeichnung oder durch Umdruck oder directe Copierung ein Bild. Die zum Zeichnen auf Stein etc. verwendete lith. Kreide enthält Fett, Harz, Seife und Ruß. Durch Behandlung der Oberfläche mit einer Gummilösung und verdünnter Salpetersäure (Ätzen) erhält die Steinoberfläche die Eigenschaft, die Farbe nur an den Bildstellen anzunehmen. Durch Pressendruck wird das Bild auf Papier übertragen **(Lithographie und Photolithographie).** [2])

Die beschriebene Eigenschaft der Bildfläche kann auch mittelst Chromatgelatineschichten, welche unter einem Negativ belichtet wurden, erreicht werden; man erhält dann jene Art des Flachdruckes, welche unter den Namen **Lichtdruck** allgemein bekannt ist. [3])

b) Chemische Grundlage der Ätzungen mit Salpetersäure.

Der chemische Vorgang der Metallätzung beruht auf der bereits erwähnten Salzbildung bei Einwirkung der Säure auf das Metall. Die Säure selbst erleidet dabei ebenfalls Zersetzungen, wobei Sauerstoff abgespalten wird, welcher nicht frei wird, sondern auf das Metall einwirkt, z. B. reduciert das Kupfer die Säure bis zum Stickoxyd:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO + H_2O + 3O$$

---

[1]) Literatur: „Handbuch der Chemiegraphie“ 1883 von Toifel. „Handbuch der Chemiegraphie und die Autotypie“ von J. O. Mörth. „Die Zinkätzung“ 1886 von J. Husnik. Die „Autotypie“ 1895 von Cronenberg. „Die Praxis der modernen Reproductionsverfahren“ 1898 von Klimsch. „Die photographischen Reproductionsverfahren“ von Hübl 1898. „Die graphischen Künste“ von Kampmann 1898.

[2]) Literatur: „Die Photolithographie“ von G. Fritz 1894. „Handbuch der Lithographie und des Steindrucks“ 1897. „Die graphischen Künste von Kampmann“ 1898.

[3]) Literatur: „Handbuch über das Lichtdruckverfahren“ von J. Allgeyer 1884. „Der Lichtdruck in der Photolithographie“ von Dr. Schnauß 1895. „Das Gesammtgebiet des Lichtdruckes“ v. Husnik 1894. „Der Lichtdruck von A. Albert“ 1898.

Digitized by Google

Das Zink reduciert die verdünnte Salpetersäure bis zur Untersalpetersäure:

$$HNO_3 = HNO + O_2$$

Der freie Sauerstoff oxydiert die Metalle, welche aber sofort durch die überschüssige Säure in Nitrate verwandelt werden. Außerdem finden noch andere Zwischenprocesse statt, welche je nach der Concentration der Säure verschieden verlaufen.

Die Salpetersäure ist in verschiedenen Concentrationsverhältnissen das geeignetste Material für die Zinkätzung[1]), sie hält die Oberfläche des Zinks am meisten glatt. Salzsäure und Schwefelsäure veranlassen eine zu stürmische Gasentwicklung und zu starke Temperaturerhöhung; trotzdem wurden letztere mitunter nach den drei oder vier ersten Ätzungen verwendet, weil sie billiger sind, als die Salpetersäure.

Messing und Kupfer ätzt man ebenfalls mit starker Salpetersäure, wobei die Einathmung der Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2 möglichst vermieden werden muss.

Bei der Zinkätzung kommen diese Dämpfe nur im geringen Grade zur Geltung, indem bei Beginn der Ätzung folgende Processe stattfinden:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2$$
$$2\,HNO_3 + 4\,H_2 = NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Es bildet sich Zinknitrat, und der freiwerdende Wasserstoff wirkt auf die Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Ammonium reducierend.

Hier ist eine verdünnte Säure (5—6%) vorausgesetzt; das Anätzbad hat etwa 2° B. (specifisches Gewicht 1·0138). Wenn die wässrige Lösung der Salpetersäure weniger verdünnt ist und mehr als 8—10% Salpetersäure enthält, so entstehen Stickstoffoxyde wie N_2O, NO, N_2O_3 und N_2O_4 und zwar entstehen um so höhere Oxyde, je concentrierter die Säure ist.

Daher müssen diese Ätzungen unter gut ventilierten Räumen vorgenommen werden, da die entweichenden Dämpfe äußerst gesundheitsschädlich sind.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Kupfer verläuft wie folgt:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

---

[1]) Man verwendet die Säure zuerst 2%ig, z. B. Wasser 1000, Salpetersäure 20 Th., Salzsäure 10 Th. (3—5 Minuten), später kann dieses Bad mit 50 Th. Salpetersäure und 30 Th. Salzsäure verstärkt werden etc. Tiefätzbad 500 Th. Wasser 200 cm^3 Salpetersäure und 200 cm^3 Salzsäure — Reinätzbad: 1000 H_2O und 500 cm^3 HNO_3. — Auch folgende Ätzflüssigkeit für Zinkätzung findet Verwendung: 1000 cm^3 Wasser, 1200 g Salpetersäure ordinär und 40 grädig; 80 g Kochsalz, 300 g Holzessig werden in eine Flasche gebracht, nach 5—6 Tagen werden keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Als erste Ätze nimmt man diese Säure verdünnt auf 5—6° B., welche man 5—15 Minuten einwirken lässt. Für die späteren Ätzungen wird die Säure doppelt so stark oder stärker genommen.

Digitized by Google

Das Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft und gibt die rothbraunen Dämpfe von NO_2

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

Der chemische Vorgang bei der Ätzung auf Stein ist folgender:

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den lithographischen Stein, welche der Hauptsache nach aus kohlensaurem Calcium (Calciumcarbonat) besteht, wird der Stein poröser, indem sich lösliches Calciumnitrat bildet nnd Kohlendioxyd entweicht:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = H_2O + CO_2 + Ca(NO_3)_2$$

in die Poren des Steines dringt das Gummi und füllt selbe aus. Die Seife der Kreide oder Tusche bildet mit Calciumnitrat die im Wasser und Terpentinöl unlösliche fettige Kalkseife, welche fette Farbe annimmt, aber Wasser abstoßt. Durch die Behandlung mit Säure kann gleichzeitig aus der Seife unter Bildung eines Nitrates die Fettsäure ausgeschieden werden, welche die von der Schrift besetzten Stellen des Steines durchtränkt. Der Zweck der Ätzung ist somit der, die Zeichnung unlöslich zu machen. Letztere hat die Fähigkeit, fette Farbe anzunehmen; während die gummihaltigen Stellen des Steines Feuchtigkeit aufnehmen und fette Farbe abstoßen. [1])

---

[1]) **Recepte für Steindruck nach Mittheilungen von G. Fritz:**

Autographietinte besteht aus:

42 Theilen Mars. Seife,
42 „ Unschlitt,
48 „ Schellack,
24 „ gelbes Wachs,
24 „ weißes „
21 „ Mastix,
15 „ Asphalt,
20 „ Rebenschwarz und
500 „ destilliertes Wasser.

Autographiepapier präpariert, bestrichen mit einer Schichte, bestehend aus:

a) 5 Theilen feinster Stärke,
1 „ Dextrin,
2 „ Kölner Leim,
1 „ feinstgeschlemmter Kreide und zur Färbung etwas Gummigutti oder

b) 30 Theile Stärke,
2 „ Alaun und
1 „ Gummigutti.

Autographiepapier nicht präpariert. Gut geleimtes, glattes, hartes, satiniertes Papier.

Autographie-Ätze besteht aus:

10 Theilen dest. Wasser und
1 „ Salpetersäure.

Tusche (Tinte):

a) 40 Theile weißes oder gelbes Wachs,
10 „ Mastix in Thränen,
28 „ Schellack,
22 „ Weiße (Marseiller Öl-) Seife
9 „ feinen Kienruß, oder

b) 16 Theile reinen Hammeltalg,
10 „ Jungfernwachs,
16 „ weiße Seife,
14 „ Schellack und
5 „ kalcinierter Ruß, oder

c) 5 Theile getrocknete Talgseife,
5 „ Mastix,
5 „ weiße Soda,
25 „ Schellack,
2 „ Ruß.

Kreide:

a) Fette Kreide von Engelmann:
32 „ Theile gelbes Wachs,
24 „ trockene, weiße Marseiller-Seife,

Digitized by Google

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff:

Stickwasserstoffsäure HN_3 ist eine bewegliche, wasserhelle, leicht **flüchtige Flüssigkeit**; sie ist explosionsfähig und ihr Dampf sehr giftig. Sie ist eine **starke Säure und** bildet Salze: AgN_3, HgN_3; sie sind unlöslich wie AgCl und explosiv.

Hydrazin N_2H_4 bildet sich bei der Reduction untersalpetriger Säure und wird dargestellt aus 30 *gr* diazomethandisulfosaurem Kalium, welches fein zerrieben in eine Lösung von Kaliumsulfit eingetragen wird; hierauf wird erwärmt, sodann gibt man 150 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, erhitzt zum Sieden und filtriert; beim Erkalten krystallisiert Hydrazinsulfat, welches in die berechnete Menge Barytwasser eingetragen, eine wässerige Hydrazinlösung liefert $N_2H_4 . H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = N_2H_4 + 2H_2O + BaSO_4$.

Hydrazin bildet weiße Krystalle, die bei 1·4° schmelzen; es mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis, wobei sich vorerst Hydrazinhydrat bildet: $H_2N - NH_2 + H_2O = H_2N - NH_3 . OH$. Die wässrigen Lösungen machen die Haut schlüpfrig wie Laugen und bläuen rothes Lackmuspapier; es wirkt auf org. Substanzen wie Ätzkali, greift in Lösung auch das Glas an und besitzt sehr große Reductionskraft, so dass es zur Entwicklung photographischer Platten versucht wurde; insbesondere die Derivate des

---

4 „ reinen Hammeltalg,
1 „ Salpetersäure in 7 Theilen Wasser gelöst,
7 „ Kienruß, oder

b) Magere oder Schellack-Kreide:
12 Theile gelbes Wachs,
8 „ Seife,
10 „ Schellack,
1 „ Sodaauflösung,
2 „ Talg,
4 „ Kienruß,

c) Fette Kreide nach Deroy:
32 Theile weißes Wachs,
16 „ Spermacet,
24 „ Ölseife (Marseiller),
8 „ Schellack,
12 „ Ruß.

Umdruckfarben für Stein:
56 Theile gelbes Wachs,
28 „ Kernseife,
28 „ Marseiller Seife,
21 „ venetian. Terpentin,
2 „ Colophonium,
25 „ Lavendelöl,
56 „ Unschlitt und
250 „ Federfarbe.

Umdruckfarbe für Typen: Von der vorigen die Hälfte mit der anderen Hälfte gewöhnliche gute Buchdruckfarbe.

Umdruckfarbe für Kupferplatten: Dieselbe Farbe wie für den Stein.

Umdruckpapiere:

a) Gewöhnliches Concept- oder Kanzleipapier, guter Stoff. Die Anstrich-Masse besteht aus:
100 Theilen feinster Stärke,
50 „ Leim,
80 „ geschlemmte Kreide,
15 „ Gummigutti und
1500 „ Wasser.

b) Chinapapier. Die Anstrich-Masse besteht aus:
100 Theilen feinster Stärke,
25 „ Leim,
15 „ Gummigutti,
1000 „ Wasser.

c) Transparentes Seidenpellure geleimt, die Anstrich-Masse besteht aus:
100 Theilen feinster Gelatine,
100 „ wasserhelles Glycerin,
25 „ 36%igen Alkohol,
1000 „ Wasser.

Die Umdruckpapiere in allen Gattungen sind auch käuflich.

Photolithographisches Papier.

Gelatinieren: Gelatinelösung 1:30 aufgießen und erstarren lassen. Nach dem Trocknen sensibilisieren mit 1 Theil doppeltchromsauren Kali, 15 Theilen Wasser bis zur lichtgelben Färbung der Lösung Ammoniak zusetzen.

Copieren unter einem klaren Negativ auf 14—16° Vogels Photometer.

Digitized by Google

Hydrazins wurden von Dr. M. Andresen in Berlin auf ihre entwickelnden Eigenschaften untersucht. Das Phenylhydrazin $C_6H_5NH-NH_2$ als salzsaures Salz verwendet, zeigt nach Andresen eine ausgesprochene Neigung zur Schleierbildung, ebenso mehrere andere Derivate[1]; wahrscheinlich erhält man nur bei directer Anlagerung der NH_2-Gruppen an den Kern gute Entwickler, z. B. p— Phenylendiamin $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$

Ammoniak NH_3 (Salmiakgeist). Ammoniak findet sich in Verbindung mit Säuren in der Luft, in den natürlichen Wässern, im Erdboden; es bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und deren trockener Destillation. Dargestellt wird es durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat mit gelöschtem Kalk. Die Hauptquelle für Ammoniak bilden die Gaswasser bei der Leuchtgasfabrication. Es bildet ein farbloses Gas von stechendem Geruche. Im Wasser ist das Gas sehr leicht löslich; die wässrige Lösung heißt Salmiakgeist. Es wirkt in vielen Fällen wie ein Hydrat: $NH_3 + H_2O = NH_4.OH$. Die bei 14° gesättigte Lösung enthält ungefähr 30% NH_3 und hat das spec. Gewicht 0·897. Beim Stehen an der Luft und besonders beim Ermärmen entweicht das Ammoniak; die Lösung absorbiert Kohlendioxyd. Manche Metalle werden von Ammoniak gelöst, z. B. Na, Zn und Cu wobei Verbindungen von Metallhydraten mit Ammoniak entstehen; es ist zum Putzen von Metallen und Metallegierungen den Säuren vorzuziehen.

Das Ammoniak besitzt im gasförmigen Zustande, wie auch in der Lösung stark basische Eigenschaften, bläut rothes Lackmuspapier, neutralisiert die Säuren und gibt damit salzartige Verbindungen: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ Ammoniumchlorid. Die Gruppe NH_4— wird Ammonium genannt; sie verhält sich in den Verbindungen wie ein Metall. Die Ammoniumsalze werden nach den Kaliumverbindungen beschrieben.

Einschwärzen mit Sammtwalze oder mit sehr dünner fetter Farbe mittelst Pinsel aufstreichen.

Entwickeln in reinem kalten Wasser, bis alles Chromat gelöst ist.

Für Umdruck auf Stein.
Nach dem Entwickeln trocknen lassen, dann für den Umdruck zwischen feuchte Maculaturen einschlagen.

Für Umdruck auf Zink.
Nach dem Entwickeln 3—4 Min. in eine 10% Alaunlösung legen, trocknen lassen, den Umdruck in feuchte Maculatur einschlagen.

Schwache Steinätze:
20 Theile Gummi arabicum,
50 „ Wasser und
1 „ Salpetersäure.

Scharfe Ätze zum Hochätzen:
Zuerst Umdruck mit fein pulverisiertem Colophonium einstauben, dann mit Talcum. Sodann den Stein gut abstauben, mit Äther das Colophonium anschmelzen und mit
20 Theilen Gummi arabicum,
10 „ Wasser,
3 „ Salpetersäure
ätzen. Oder nach Eberle's Methode brennätzen.

[1]) Derivate des Hydrazins als Entwickler, Jahrbuch 1897. S. 169. D.

Digitized by Google

In photographischen Processen findet das Ammoniak eine ausgedehnte Verwendung; in vielen Fällen spielt dabei das spec. Gewicht des Salmiakgeistes eine große Rolle, da von demselben der Gehalt an Ammoniak abhängt. Gewöhnlich wird mit Salmiakgeist von dem spec. Gewichte 0·91 gearbeitet, dieser enthält nur 25·2% Ammoniak und bleibt in seinem Gehalt constanter, als weniger dichte Lösungen. Das spec. Gewicht wird entweder mittelst der Aräometer oder durch Abwägen von 100 cm^3 bestimmt; wiegen 100 cm^3 Salmiakgeist 91 g, so enthält er 25·2% NH_3; ein geringeres Gewicht zeigt einen höheren Gehalt, ein höheres einen geringeren Gehalt an NH_3 an (14° C.). Ammoniak löst Chlor- und Bromsilber, Jodsilber jedoch nicht. Ammoniakdämpfe werden mitunter zum Räuchern sensibilisierten Albuminpapieres verwendet, welches dann schönere Abdrücke liefert, besonders wenn silberarme Silberbäder verwendet werden. Als Zusatz zu roth gewordenen Collodien ist ist es nicht zu empfehlen. Mit Trippel oder Weingeist gemischt dient Ammoniak zum Reinigen der Glasplatten. Im Lichtdrucke wirkt Ammoniak klärend und ist in der Ätzflüssigkeit[2]) enthalten.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässrigen Lösung und die Dichte der letzteren bei +14° C von Carius.

Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak
0·8844	36·0	0·9052	27·0	0·0214	18·0	0·9631	9·0
0·8864	35·0	0·9078	26·0	0·9347	17·0	0·9670	8·0
0·8885	34·0	0·9106	25·0	0·9380	16·0	0·6709	7·0
0·8907	33·0	0·9133	24·0	0·9314	15·0	0·9749	6·0
0·8929	32·0	0·9162	23·0	0·9449	14·0	0·9790	5·0
0·8953	31·0	0·9191	22·0	0·9484	13·0	0·9831	4·0
0·8976	30·0	0·9221	21·0	0·9520	12·0	0·9873	3·0
0·9001	29 0	0·9251	20·0	0·9556	11·0	0·9915	2·0
0·9026	28·0	0·9283	19·0	0·9593	10·0	0·9959	1·0

Hydroxylamin $NH_2.OH$ bildet im freien Zustande eine weiße, sehr hygroskopische Masse; es ist brennbar und explodiert beim unvorsichtigen Erhitzen; die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch, mit Säuren bildet es durch directe Addition Salze, welche im Wasser leicht löslich sind.

Das salzsaure Hydroxylamin $NH_3O.HCl$ ist im Wasser und Alkohol löslich, es schmilzt bei 151° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in N, HCl, NH_4Cl und H_2O. Das schwefelsaure Hydroxylamin $(NH_3O)_2$, H_2SO_4 ist im Alkohol unlöslich, im Wasser leicht löslich.

[1]) Eders Jahrbuch 1888, S. 483.

[2]) Ätzflüssigkeit für Lichtdruck: 700 cm^3 dickes Glycerin, 350 cm^3 Wasser, 12 g Fixiernatron, 50 cm^3 Ammoniak (d = 0·91).

Digitized by Google

Zur Darstellung lässt man eine conc. Natriumnitritlösung auf Natriumdisulfit einwirken; es entsteht hydroxylaminsulfosaures Natrium, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in geschlossenen Gefäßen schwefelsaures Hydroxylamin gibt. Letzteres kann durch Chlorbaryum in Hydroxylaminchlorhydrat übergeführt werden, welches man in Methylalkohol löst und mit einer methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium umsetzt. Man filtriert vom unlöslichen NaCl ab und destilliert unter vermindertem Drucke zuerst den Methylalkohol ab, dann das Hydroxylamin, welches in der gutgekühlten Vorlage aufgefangen wird.

Hydroxylamin hat stark reducierende Eigenschaften, welche es insbesondere zur Abscheidung von Silber und Gold aus deren Verbindungen, sowohl analytisch als auch technisch, verwenden lassen; diese reducierende Kraft äußert sich namentlich in alkalischer Lösung. Aus einer heißen alkalischen Kupfersalzlösung fällt Hydroxylamin selbst in der Verdünnung 1:100.000 sofort rothes Cuprooxyd. In alkalischer Lösung wurde salzsaures Hydroxylamin als Entwickler für Trockenplatten verwendet (Engli und Spiller).

Hydroxylamin-Entwickler. Der Hydroxylamin-Entwickler wäre jedenfalls infolge gewisser Vorzüge im allgemeinen Gebrauche, wenn nicht Blasen- und Pockenbildung dessen gefürchteter Begleiter wäre. Die allgemeine Annahme bezüglich deren Ursache besteht in der Bildung von Gasen, nämlich des Stickstoffes und eventuell das Stickstoffoxyduls[1]).

Die Mittel zur Hintanhaltung der Pockenbildung waren meist auf eine Härtung der Schicht gerichtet, was meiner Ansicht nach eine entgegengesetzte Wirkung erzielt. Ich versuchte mit besserem Erfolge eine Lockerung derselben zu erreichen, indem ich Zucker und Glycerin bei der Entwicklung zur Anwendung brachte, damit die Poren der Gelatine geöffnet und den Gasen das Entweichen erleichtert werde. Dr. Lossen erwähnt, dass der Stickstoff und das Stickstoffoxydul im kalten Wasser merklich löslicher sind als im wärmeren, und Zusatz von kaltem Wasser dem Übelstande abhelfen könnte, wenn nicht gleichzeitig die Entwicklung verlangsamt würde.

Die Blasenbildung ist um so energischer, je concentrierter die Hydroxylamin-Lösung ist, und andererseits, je kräftiger die zugesetzte Base ist. Als solche wurden zu Versuchen verwendet: Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Calciumhydrat und Baryumhydrat. Sämmtliche Versuche mit diesen Substanzen und salzsaurem Hydroxylamin ergaben Reductionen.

In Folgenden werden die von mir vorgenommenen Versuche sowie die erreichten Resultate angegeben.[2])

Vorerst wurde eine der in Verwendung gezogenen Platten mit dem gewöhnlichen Pyrosoda-Entwickler entwickelt, um damit Vergleiche anstellen zu können.

Im Pyrosodaentwickler ergaben sich 20° W. bei großer Kraft und Klarheit.

1. 60 cm^3 Wasser, 0·3 g salzsaures Hydroxylamin, 0·4 g Ätznatron (nach Krüger); Blasen und Pocken auf gewöhnlichen und mit Chromalaun versetzten Gelatine-Emulsionen, sowohl mit als ohne Zusatz von Glaubersalz zur Entwickelungsflüssigkeit. Zusatz von Glycerin verminderte die Blasenbildung; es wurden 20° W. erreicht bei geringer Dichte. Auf Bromsilber-Gelatinepapier

---

[1]) Photogr. Archiv Nr. 595. Dr. Lossen ($3\,NH_3O = N_2 + NH_3 + 3\,H_2O$, oder $4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$.

[2]) A. Lainer. Vergleichende Prüfung der Entwickler mit salzsaurem Hydroxylamin.

Digitized by Google

(Eastmann) ergaben sich gute Resultate, große Dichte, keine Blasenbildung, kein Schleier. Die Lösung kann öfters nacheinander verwendet werden.

2. Salzsaures Hydroxylamin und Kalilauge: 20° W., wenig kräftig, Blasenbildung.

3. Salzsaures Hydroxylamin und Pottasche: 20° W., schöne Gradation, starke Blasenbildung.

4. Salzsaures Hydroxylamin (25 Tropfen [1 : 5]) und Zuckerkalk 50 cm^3, 20° W., sehr dünn, klar, blasenfrei. Bei Abänderung der Mischungsverhältnisse, um mehr Kraft zu erreichen, war nebst Blasen- auch Schleierbildung bemerkbar,

5. Salzsaures Hydroxylamin und Ätzbaryt.

a) 50 cm^3 Ätzbaryt + 10 Tropfen salzsaures Hydroxylamin, 15° W., etwas Schleier, wenig kräftig, ohne Pocken und Blasen.

b) 50 cm^3 Ätzbaryt und 25 Tropfen salzsaures Hydroxylamin, 17° W., Schleier, kräftig, Blasen.

c) 10 cm^3 Ätzbaryt, 20 cm^3 Zuckerlösung (1 : 10), 12 Tropfen salzsaures Hydroxylamin, 20° W., sehr klar, Blasenbildung wenig bemerkbar, etwas dünn.

d) 20 cm^3 Ätzbaryt, 20 cm^3 Zucker, 20 Tropfen salzsaures Hydroxylamin, 20° W., kräftig, sehr wenig Blasenbildung.

Letzte Mischung ergab unter diesen und anderen Versuchen die besten Resultate; als Nachtheil ist die geringe Constanz der Barytlösung zu erwähnen, da sich selbe in Folge der Bildung von kohlensaurem Baryt bald trübt.

Quantitative Bestimmung von Silber und Gold mittels salzsaurem Hydroxylamin. Wie Verfasser in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien mittheilte[1]), eignet sich das salzsaure Hydroxylamin in vortrefflicher Weise zur analytischen und quantitativen Bestimmung des Silbers aus Silbernitrat-, Silbernitratiumthiosulfat- und Kaliumsilbercyanid-Lösungen, sowie zur vollständigen Reduction von Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Die Methode zur Abscheidung des Silbers mittelst salzsaurem Hydroxylamin eignet sich nicht nur zur quantitativen Bestimmung des Silbers, sondern auch zur Wiedergewinnung des Silbers aus den silberhaltigen Abfällen in der Photographie. Im letzteren Falle verwendet man nicht das reine salzsaure Hydroxylamin, sondern das von der badischen Anilin- und Sodafabrik gelieferte hydroxylaminhaltige Reduciersalz[2]), welches im Verein mit Laugensteinlösungen ebenfalls sehr kräftig reducierend wirkt.[3])[4])

Die Bestimmung des Silbers aus dessen Lösungen wurde seit der ersten Publication dieser Methode wiederholt und auch von den Frequentanten der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie- und Reproductionsverfahren in Wien durchgeführt und ergab durchschnittlich genauere Resultate als die quantitative Bestimmung des Silbers als Chlorsilber; dies ist darauf zurückzuführen, dass die Behandlung des gewaschenen Silberniederschlages nach dem Trocknen im Filter sich bedeutend einfacher gestaltet als beim Chlorsilber; es

---

[1]) Bd. XCVII Abthlg. b. J. 1888.

[2]) Al. Lainer, Mittheilungen über das salzsaure Hydroxylamin, das Reduciersalz und die Reducierlösung. (Phot. Corresp. 1890.)

[3]) Wiedergewinnung des Silbers aus den photographischen Rückständen mittelst Reduciersalz. (Phot. Corresp. 1890.)

[4]) Zur Reduction der Silberrückstände, D. p. J. **276** 565.

Digitized by Google

wird nämlich das Filter sammt dem Niederschlage verascht und geglüht; außerdem geht auch die Filtration des Silberniederschlages besser vor sich, während beim Chlorsilber häufig eine opalisierende Trübung des Filtrates auftritt. Diesbezüglich ist zu bemerken, dass die stark alkalische Lösung, aus der Silber bereits mittels Hydroxylamin ausgeschieden wurde, nicht allzulange digeriert werden darf, da sonst das geballte Silber zum Theil in Pulverform übergeht und trübe Filtrate resultieren.

Bei der Trennung des Silbers von anderen schweren Metallen ist eine vorhergehende Abscheidung des Silbers als Chlorsilber und darauffolgende Reduction zu Silber zu empfehlen. Verfasser setzt zu dem im Becherglase befindlichen und durch Decantation ausgewaschenen Niederschlag von Chlorsilber ein Stückchen Ätzkali und einige Krystalle salzsaures Hydroxylamin. Das Becherglas ist mit einem Uhrglase zu bedecken, da ein ziemlich starkes Aufschäumen stattfindet; sodann wird bis zum Aufkochen erhitzt. Die Fällung des Silbers aus Cyanlösungen geht am schwierigsten vor sich; sie verlangt einen bedeutenden Ätzkaliüberschuss; am besten ist es, das erste Filtrat nach erneutem Zusatz von etwas Hydroxylamin abzudampfen; die zurückbleibende Masse mit Wasser aufzulösen und die letzten Spuren abgeschiedenen Silbers abzufiltrieren.

Um zu sehen, ob eine organische Säure wie z. B. die Citronensäure dem Processe irgendwie hinderlich sei, wurde zuerst aus einem Silbernitrate das Silber mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali bestimmt.

0·8844 *g* Silbernitrat ergaben 0·5368 *g* Silber oder 63·58 Proc.

Berechnet 63·53 Proc. Silber, gefunden 63·58 Proc. Silber.

Nun wurden 0·9632 *g* Silbernitrat in citronensaures Silber übergeführt und das Silber wie vorher bestimmt; es wurden 0·6118 *g* oder 63·52 Proc. Silber gefunden.

Berechnet 63·53 Proc. Silber, gefunden 63·52 Proc. Silber.

Wie diese Analyse zeigt, war ein störender Einfluss der Citronensäure nicht zu bemerken.

Die Versuche der Fällung des Goldes mit salzsaurem Hydroxylamin wurden mit einer Goldchloridlösung durchgeführt, welche in 15 cm^3 bei der Fällung mit Eisenvitriol einen Goldgehalt von 0·1275 *g* ergab; ferner wurde die neue Methode der Fällung des Goldes bei der quantitativen Analyse chemisch reiner Goldsalze wiederholt erprobt und für sehr gut verwendbar befunden.

Außer aus Goldchloridlösungen und den Lösungen gewöhnlicher Goldchloriddoppelsalze wurde auch aus Natriumgoldthiosulfatlösungen das Gold mittels salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali quantitativ gefällt, während Kaliumgoldcyanidlösungen der Reductien widerstanden.

In Folgendem werden die Resultate der Analysen mitgetheilt;

a) 15 cm^3 der sauer reagierenden Lösung des Goldchlorides wurden mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt und Kalilauge zugefügt. Es entstand ein pulveriger Niederschlag. Die Reduction wird durch Erwärmen der Lösung

Digitized by Google

beschleunigt. Während des Umrührens mit dem Glasstabe klärte sich die Lösung allmählich, und der Niederschlag ballte sich zu braunen Massen zusammen; nachdem keine weitere Fällung zu erzielen war, wurde der Niederschlag durch Decantation mit heißem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag schließlich auf ein Filter gebracht; die an der Wandung der Schale und am Glasstabe hängenden Partikelchen wurden mittels eines kleinen Filterpapierstreifens gesammelt und ebenfalls auf das Filter gebracht.[1]) Die Wägung des Niederschlages ergab nach dem Verbrennen des Filters und Glühen der Masse im Tiegel: 0·1277 *g*. Der Niederschlag bestand also nach dem Glühen desselben aus reinem Golde.

b) Die Goldbestimmung wurde in derselben Weise wie nach *a*) wiederholt, jedoch zu der Lösung von 15 cm^3 Goldchlorid etwas Salpetersäure zugefügt. Die Wägung des Goldes ergab: 0·1274 *g*. Bei Zusatz von 2 cm^3 Salpetersäure und 1 cm^3 Salzsäure zu 15 cm^3 der Lösung ergab die Goldbestimmung einen Verlust von 0·0021 *g*. Das erhaltene Filtrat erschien im zerstreuten Lichte vollständig klar, während es, im directen Sonnenlichte betrachtet, einen röthlichen Schimmer zeigte.

c) Das Gold ist aus den Lösungen des Goldchlorides und der Goldsalze auch ohne Zusatz von Ätznatron oder Ätzkali mit salzsaurem Hydroxylamin allein unter Anwendung von Wärme quantitativ fällbar, wie folgende Analysen zeigen.

Die Fällung von 50 cm^3 derselben Lösung ohne Ätznatron, nur mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali ergab: 0·1677 *g* Gold; die Fällung von 50 cm^3 derselben Lösung ohne Ätznatron, nur mit salzsaurem Hydroxylamin allein, ergab: 0,1679 *g* Gold. Das auf diese Weise ausgeschiedene Gold zeigt eine hellgelbe Färbung und bildet bei Einhaltung gewisser Temperaturen und Concentrationen auch glänzende Goldflimmerchen.

Die Thatsache, dass Gold aus den Lösungen der Goldsalze durch reines, salzsaures Hydroxylamin ohne Zusatz von Ätzkali gefällt wird, gibt dieser Methode der quantitativen Goldabscheidung eine erhöhte Verwendbarkeit. Sowohl die Fällung des Goldes, als auch die nachfolgende Bestimmung der Alkalichloride ist mit großer Genauigkeit bei geringem Zeitaufwande durchführbar.

Aus einer Reihe von Analysen, welche zum Zwecke des Studiums photographischer Goldsalze angestellt wurden, theile ich hier das Resultat einer Analyse des wasserfreien Goldchloridkaliums[2]) mit.

0·4012 *g* krystallisiertes Goldchloridkalium ($AuCl_3KCl$) (wasserfrei) wurden in einer Porzellanschale in wenig Wasser gelöst und ein Krystall salzsaures Hydroxylamin zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich innerhalb einiger Secunden, und allmählich schieden sich Goldflimmerchen aus; die Reduction wurde durch Erwärmen beschleunigt. Das abgeschiedene Gold wurde durch Decantation mit heißem Wasser, sowie durch Auskochen mit Wasser von den Chloriden befreit und schließlich nach dem Trocknen am Filter mit diesem im Porzellantiegel verascht, geglüht und gewogen. Das Gewicht des Goldes betrug 0·2086 *g* oder 51·99 Proc. Das Filtrat wurde in einer abgewogenen Porzellanschale verdampft, der Rückstand schwach geglüht und gewogen; das Kaliumchlorid betrug 0·0801 *g* oder 19·96 Proc. Nach der Berechnung enthält das chemisch reine Salz der Formel $AuCl_3KCl$ 52·05 Proc. Gold und 19,73 Proc. Kaliumchlorid.

d) Die neutrale Goldsalzlösung, mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, scheidet nach einiger Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur und auch im

---

[1]) Verfasser zieht diese Art der Sammlung der letzten Reste von Niederschlägen, wo sie angeht, der Benutzung der Federfahne weitaus vor und können derart die letzten Spuren anhaftender Niederschläge rasch und sicher gewonnen werden.

[2]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie, Bd. XVCIX Abth. II c. 16. Mai 1890. Al. Lainer, „Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium."

Digitized by Google

Dunkeln Gold ab; jedoch wird die Fällung des Goldes im Sonnenlichte sehr beschleunigt.

e) Eine Goldchloridlösung wurde mit Cyankalium versetzt, bis die Lösung farblos war. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätznatron war selbst in der Kochhitze keine Fällung zu erzielen.

f) 2 *g* unterschwefeligsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst und 15 cm^3 Goldchloridlösung mit einem Goldgehalte von 0·1275 *g* zugesetzt. Die Lösung von Auronatriumthiosulfat ist weder durch Eisenvitriol, noch durch Oxalsäure zersetzbar. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätznatron geht die Abscheidung des Goldes aus obiger Lösung quantitativ genau vor sich. Es wurden gefunden: 0·1276 *g* Gold. Diese Fällungsmethode ist für die photographische Praxis zur Abscheidung des Goldes und Silbers aus den gebrauchten Ton- und Fixierbädern verwendbar, wenn statt des reinen, salzsauren Hydroxylamins das Reduciersalz im Vereine mit Laugenstein verwendet wird.

Mittheilungen über das salzsaure Hydroxylamin, das Reduciersalz und die Reducier-Lösung.

Für die photographische Praxis verdient ein Reductionsmittel wie das Hydroxylamin zur Wiedergewinnung des Silbers aus den Rückständen volle Beachtung. Verfasser stellte eine größere Anzahl von Versuchen darüber an und verwendete zu dem Zwecke das von der badischen Anilin- und Sodafabrik gelieferte Reduciersalz und die Reducierlösung, welche Stoffe Hydroxylamin, an Säure gebunden, enthalten.

Um den Wirkungswert genannter Reductionsmittel kennen zu lernen, wurden selbe einer Analyse unterzogen und die Procente salzsauren Hydroxylamins, durch welche sich die Reducierfähigkeit des analysierten Salzes ausdrücken lässt, bestimmt.

1. Das technisch reine, salzsaure Hydroxylamin ($NH_3O.HCl$) liefert genannte Fabrik per Kilogramm zu 50 Mk., ein Preis, der für Verwendung des Salzes zu analytischen Zwecken nicht in Betracht kommt; für die technische Verarbeitung der Silberrückstände wäre dessen Anwendung viel zu kostspielig; für Entwicklungszwecke, wo man mit 0·305 *g* des Salzes circa 100 bis 150 cm^3 Entwicklerlösung für Chlorsilbergelatine hergestellt, sind die Kosten ebenfalls wenig von Belang.

Das Salz bildet Säulen und Blätter und ist hygroskopisch; außerdem ist es etwas flüchtig, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Ich trocknete das feuchte Salz im Exsiccator über Schwefelsäure. Die abgewogene Menge betrug am 9. October 1888 14·1888 *g* und zeigte bis 24. Februar 1889 eine Gewichtsabnahme bis 13·9670 *g*, also verflüchtigten 0·2218 *g*.

Für Entwicklungszwecke hätte das salzsaure Hydroxylamin einen Vortheil gegenüber allen anderen alkalischen Entwicklern voraus, nämlich die wässerige Lösung ist haltbar, ohne, wie Pyrogallol, Eikonogen, Hydrochinon, braune Zersetzungsproducte abzuscheiden; Zusätze von Natriumsulfit sind daher nicht nöthig; auch die Färbung des aus Bromsilber abgeschiedenen Silbers ist sehr schön grauschwarz, ohne jemals eine Gelbfärbung zu zeigen; das Silber aus reduciertem Chlorsilber zeigt rothe, rothbraune, braune, braunschwarze, blauschwarze und schwarze Töne. Bei Bromsilbergelatine-Trockenplatten ist es bis jetzt nicht verwendbar, weil sich bei der Entwicklung Gase bilden, welche die Gelatine theilweise von der Platte heben. Für Chlorsilbergelatine zeigt es sich sehr geeignet, da hier mit sehr verdünnten Entwicklern gearbeitet wird und wurde dieses Präparat von Dr. Just in seinem Leitfaden für d. Pos. etc., Seite 121, in mehreren Entwicklungsrecepten empfohlen. Sehr wahrscheinlich

Digitized by Google

ist dieses Salz auch zur Entwicklung von Bromsilber-Collodionplatten gut verwendbar.

2. Das Hydroxylamin enthaltende Reduciersalz stellt eine weiße breiartige Masse von saurer Reaction dar. Das Reduciersalz löst sich in wenig Wasser nur unvollkommen auf und besteht der salzartige Rückstand hauptsächlich aus Kaliumsulfat. 1 Theil Reduciersalz löst sich in 10 Theilen Wasser fast vollständig auf. Der geringe Rückstand ist im Wasser unlöslich und kann durch Decantation von der Lösung getrennt werden. Der Brei enthält auch organische Stoffe, welche auf dem Platinblech leicht nachweisbar sind; die Bräunung der Lösung durch Alkalien und nachherige Entfärbung durch Säuren deutet ebenfalls darauf hin; reines, salzsaures Hydroxylamin dagegen gibt keine Bräunung.

3. Die aus dem Reduciersalze hergestellte Reducierlösung weist eine braune Färbung auf und ist im übrigen klar und von ähnlichen Eigenschaften wie das Salz, nur zersetzt sie sich rascher als der Brei.

Der Preis des Reduciersalzes als auch der Lösung beträgt per Kilogramm 2 Mk., bei größeren Quantitäten 1·70 Mk.

Es frägt sich nun, welche der beiden Substanzen die größere Reducierkraft besitzt, resp. welche derselben reicher an Hydroxylamin ist.

Maßanalytische Bestimmungen können in verschiedener Weise durchgeführt werden, da Chromsäure, Kaliumpermanganat, Jodsäure, Ferrisulfat etc., durch Hydroxylamin reduciert werden[1]).

Ich wählte folgende Methode: Man wiegt 7 *g* des Salzbreies ab, versetzt mit 20 *cm*³ Wasser und 10 *cm*³ Schwefelsäure 66⁰ B. und kocht 5 Minuten lang. Hierauf wird in einem 100 *cm*³ Messkolben gespült, zweimal nachgewaschen, bis zur Marke angefüllt und gemischt. Von dieser Lösung bringt man 10 *cm*³ in ein großes Becherglas und fügt 25 *cm*³ einer gesättigten Eisenalaunlösung (400 *g* in 1 Liter Wasser) 5 *cm*³ Schwefelsäure 66⁰ B. in 50 *cm*³ Wasser zu. Es wird nun durch 10 Minuten kräftig gekocht, dann mit der dreifachen Menge kalten Wassers verdünnt und mit Kaliumpermanganat (19 *g* des Salzes in 3 Liter Wasser) titriert. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung gibt die Procente des salzsauren Hydroxylamins an, durch welche sich die Reducierfähigkeit des analysierten Salzes ausdrücken lässt.

Von dem reinen, getrockneten, salzsauren Hydroxylamin löste ich 0·5793 *g* in Wasser auf und ergänzte auf 100 *cm*³. Die Reduction des Ferrisulfates geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_3O.HCl = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O + 2HCl.$$

Zur Oxydation von zwei Moleculen Ferrosulfat ($2 \times 152 = 304$) mittelst Kaliumpermanganat (158·1) sind 0·4 Molecule $KMnO_4$ ($158{\cdot}1 \times 0{\cdot}4 = 63{\cdot}24$) nöthig; nun entsprechen zwei Molecule Ferrosulfat einem Molecule salzsauren Hydroxylamins (69·5).

Es geben somit 158·1 *g* verbrauchtes Kaliumpermanganat 69·5 *g* salzsaures Hydroxylamin an; daraus berechnen sich für das abgewogene Quantum (0·5793 *g*) salzsauren Hydroxylamins 0·52708 *g* $KMnO_4$ oder 8·3 *cm*³.

Mehrere Titrierungen mit je 10 *cm*³ des technisch reinen, im Exsiccator getrockneten, salzsauren Hydroxylamins ergaben im Durchschnitt den Verbrauch von je 8·28 *cm*³ Kaliumpermanganat statt 8·3 *cm*³, was somit auf eine sehr entsprechende Reinheit des käuflichen salzsauren Hydroxylamins hinweist.

Es konnte nun zur Analyse des Reduciersalzes und der Reducierlösung übergegangen werden.

100 *g* des Reduciersalzes ergaben eine Reducierfähigkeit, welche 16·5 *g* salzsaurem Hydroxylamin entspricht.

100 *g* der Reducierlösung ergaben eine Reducierfähigkeit, welche 10 *g* salzsaurem Hydroxylamin entspricht.

---

[1]) Meyringh, dt. ch. Ges. 1877.

Digitized by Google

Nachdem beide Stoffe gleich im Preise stehen, so ist das Reduciersalz infolge seiner höheren Reductionskraft für die technische Verwertung vorzuziehen, wofür auch Gründe der größeren Haltbarkeit sprechen.

Berechnet man die erhaltenen Resultate auf den Wert des Reduciersalzes und der Reducierlösung in Bezug auf reines salzsaures Hydroxylamin, so müsste das Reduciersalz mit 8·25 Mark, die Reducierlösung mit 5 Mark bezahlt werden, während ersteres im großen per Kilogramm zu 1·70 Mark geliefert wird.

Wird salzsaures Hydroxylamin mit Silbernitrat versetzt, so entsteht durch Wechselwirkung salpetersaures Hydroxylamin, während Chlorsilber gefällt wird.

Enthalten 100 *g* Reduciersalz 16·5 *g* salzsaures Hydroxylamin, so müsste bei der Fällung einer Auflösung von 1 *g* Reduciersalz mit Silbernitrat ein Chlorsilberniederschlag im Gewichte von 0·3407 *g* entstehen; da jedoch nur Spuren von Chlorsilber gefällt werden, so enthält das Reduciersalz nicht salzsaures Hydroxylamin, sondern, nach der Gegenwart von Kaliumsulfat zu schließen und der freien Schwefelsäure entsprechend, schwefelsaures Hydroxylamin $2NH_3O \cdot H_2SO_4$, welches in seinem chemischen Verhalten dem ersteren analog ist.

Wiedergewinnung des Silbers aus den photographischen Rückständen mittelst Reduciersalz.

Für derartige photographische Zwecke handelt es sich, das Hydroxylamin und Ätzkali durch billige Rohstoffe der chemischen Technik zu ersetzen, und eignet sich statt der Kalilauge die Laugenstein-Lösung, statt des salzsauren Hydroxylamins das Reduciersalz aus der badischen Anilin- und Sodafabrik, welche das Kilogramm zu Mark 2, bei Abnahme größerer Mengen zu Mark 1·70 liefert.

Die Methode der Reduction ist einfach, und handelt es sich hauptsächlich darum, das Reductions-Material möglichst vollständig auszunützen.

Bevor ich jedoch darauf eingehe, erwähne ich noch, dass für den Fall, als man alle Silberrückstände auf nassem Wege, unter Vermeidung des Schmelzprocesses, reducieren will, selbe vortheilhaft zuerst in alten Fixierbädern zur vollständigen Lösung gebracht werden. Dieser Vorgang ist von Dr. Stolze empfohlen worden und ist auch sehr geeignet, die Arbeit zu vereinfachen. Man kann zwar Chlor-, Brom- und Jodsilber direct mit Laugenstein-Lösung und Reduciersalz behandeln; die Masse wird dabei sofort unter Aufschäumen und Silberabscheidung schwarz; aber man weiß nicht, ob und wann die Reduction durch die ganze Masse vollständig stattgefunden hat, während man sich bei der Lösung stets leicht davon mittelst Fällungsproben überzeugen kann.

Diese Art der Reduction der silberhältigen Fixierbäder geht am sichersten und raschesten in der Wärme vor sich.

Man gibt die alten Fixierbäder in ein großes Gefäß, erhitzt am Herde und versetzt mit heißer gesättigter Laugenstein-Lösung bis zur stark alkalischen Reaction. Nun bringt man in einem größeren Becherglase eine kleine Portion des Reduciersalzes unter Zusatz von Wasser zur Lösung und versetzt mit Laugenstein-Lösung, bis rothes Lackmuspapier blau gefärbt wird; dabei tritt Aufbrausen ein. Diese alkalische Reducierlösung setzt man zum heißen Fixierbad und rührt mit einem Holzstabe kräftig um. Die Reduction geht rasch vor sich, und der Niederschlag setzt sich in kurzer Zeit zu Boden.

Es handelt sich nun darum, zu erfahren, ob das Silber schon vollständig ausgeschieden wurde oder nicht. Um dieses zu erfahren, geht man folgenderweise vor:

Man schöpft mit dem Becherglase eine Portion des gefällten Fixierbades heraus und filtriert (wenn sie nicht klar ist) etwas davon in eine Eprouvette.

Man erhitzt nun die Lösung in der Eprouvette direct über einer Gas-

Digitized by Google

oder Spiritusflamme bis zum Sieden. Bleibt die Lösung klar, so ist das Reductionsmittel bereits erschöpft; nun gibt man etwas Laugenstein-Lösung zu und erhitzt abermals. Entsteht ein Niederschlag, so gibt man zur Hauptlösung ebenfalls noch Laugenstein-Lösung und erhitzt weiter. Entsteht in der Eprouvette durch Laugenstein-Zusatz kein Niederschlag, so gibt man einen Tropfen Reduciersalz-Lösung zu, schüttelt und erhitzt; entsteht ein Niederschlag, so ist auch zur Hauptlösung noch neutralisiertes Reduciersalz zu geben. Entsteht aber weder durch Laugenstein, noch durch Reduciersalz eine Trübung der Probe in der Eprouvette, so ist die Fällung des Silbers bereits vollständig vor sich gegangen.

Diese beschriebene, leicht durchführbare Probe muss so oft wiederholt werden, bis das Silber vollständig gefällt erscheint.

Nun lässt man den Niederschlag absetzen, hebert sodann das silberfreie Fixierbad ab und bringt es zu dem Reste des allenfalls noch vorhandenen alten Fixierbades oder in den dazu bestimmten Behälter; es kann allenfalls noch etwas reducierend wirken.

Zum Niederschlage setzt man abermals altes, silberhältiges Fixierbad und wiederholt die Fällung, bis endlich die Rückstände aufgearbeitet sind.

In dem Gefäße, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, wird nun auch das Auswaschen des Niederschlages bewerkstelligt. Man füllt das Gefäß mit Brunnenwasser[1]), rührt um, lässt wieder absetzen, hebert ab und wiederholt diesen Vorgang, bis eine Probe des Waschwassers mit Silbernitrat-Lösung fast nicht mehr getrübt wird. Nun spült man den Silberniederschlag auf ein Filter, wäscht mit heißem, destilliertem Wasser und verarbeitet schließlich das erhaltene Silber auf Silbernitrat.

Ein Hauptaugenmerk ist beim ganzen Processe darauf zu richten, dass genügend Laugenstein zugesetzt wird.

Die Silberabscheidung geht nach dieser Methode auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, aber die Reduction verlangt in dem Falle mehr Zeit und auch mehr Reductionsmaterial; meist gewinnt man dann nur 90—95 Procent des vorhandenen Silbers.

Wo es bequem durchführbar ist, erscheint eine Concentration der Fixierbäder durch Sonnenwärme sehr angezeigt. Diese Concentration geht in großen, flachen Schalen rasch vor sich; es wird dadurch bei den weiteren Arbeiten nach allen Richtungen Ersparnis erzielt; auch kann die ganze Reduction bei Sonnenhitze durchgeführt werden, wenn es die Verhältnisse gestatten.

Bei weiteren Versuchen ersetzte ich den Laugenstein durch gebrannten Kalk, und wurde in Gemeinschaft mit neutralisiertem Reduciersalze bei Kochhitze vollständige Silberabscheidung erreicht, jedoch ist das reducierte Silber zur directen Darstellung von Silbernitrat auf nassem Wege nicht geeignet und muss in dem Falle der Schmelzprocess in Anwendung gebracht werden, welcher überhaupt wegen seiner Einfachheit den nassen Reductionsprocessen stets vorzuziehen ist.

Analytische Reactionen: Auf Nitrate wird geprüft, indem deren Lösung in der Eprouvette mit einem Krystall von Eisenvitriol versetzt, dann allmählich und ohne Schütteln concentrierte Schwefelsäure zufließen lässt; bildet sich um den Krystall ein braunschwarzer Ring, so deutet dies auf Salpetersäure; auch salpetrige Säure gibt diese Reaction. Salpetrige Säure wird erkannt, indem man zur Lösung des Salzes einen Tropfen Jodkaliumlösung und einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure nebst etwas Stärkekleister setzt; bei Gegenwart von salpetriger Säure (Nitrate) entsteht blaue Jodstärke. Will man Nitrate neben Nitriten erkennen, so zersetzt man vorerst die Nitrite

---

[1]) Heißes Wasser beschleunigt den Vorgang des Auswaschens.

Digitized by Google

durch Kochen der Lösung mit Ammoniumchlorid: $KNO_2 + NH_4Cl = KCl + N_2 + 2H_2O$. Nachdem die Jodstärkeprobe keine Blautärbung mehr zeigt, setzt man zu dieser Probe ein Stückchen Zink und tritt nun Blaufärbung ein, so waren neben dem Nitrite auch Nitrate vorhanden.

Helium, He, findet sich in den leichten Gasmassen, welche den Sonnenball umgeben; in unserer Atmosphäre befindet es sich nur in sehr geringer Menge, ferner in einigen Quellen, z. B. Schwefelquelle Raillère in Cauterets (Pyrenäen) und in skandinavischen Mineralien (Cleveit, Euxenit, Ytterspat etc.). Es ist ein Gas, welches in chemischer Hinsicht dem Stickstoff sich ähnlich verhält.

Argon, Ar, ist in der Luft bis zu 1% enthalten, ferner im Meer-, Fluss- und Regenwasser; Verbindungen desselben sind noch nicht bekannt, es reagiert mit keinem chemischen Stoff.

Luft. Die Luft ist ein constantes Gemenge von nahezu $78^1/_2$ Liter Stickstoff, 21 Liter Sauerstoff und $^1/_2$ Liter Argon per 100 Liter; der Wasserdampf beträgt im Durchschnitt dem Volumen nach 0·84%; feuchte Luft ist leichter als trockene. Ein Cubikmeter mit Wasserdämpfen gesättigte Luft enthält bei 25° C. 82·5 *g* Wasser; gewöhnlich enthält die Luft nur die Hälfte (50—70%) der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge.

Der Wassergehalt kann mittelst Hygrometer festgestellt werden, zeigt dieses z. B. 20% relativen Feuchtigkeitsgehalt an, so heißt das, die Luft enthält nur $^1/_5$ so viel an Wasserdampf, als sie bei der momentanen Temperatur enthalten könnte. Für Trockenräume in der graphischen Industrie ist die Kenntnis der Luftfeuchtigkeit von Belang.

Bei fast allen photographischen Processen spielt die Luftfeuchtigkeit eine Rolle, so z. B. bei den Platin- und den Staubverfahren etc. Pigmentpapier ist, so lange es feucht ist, unempfindlich gegen Licht und wird erst während des Trocknens lichtempfindlich. Beim Kohledruck geht der Copierprocess nach dem Herausnehmen aus dem Rahmen etwas weiter, was von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist; bei ganz trockener Luft geschieht dies nicht. — Wenn man von zwei gesilberten Albuminpapieren eines künstlich trocknet, das andere aber in feuchter Luft aufbewahrt, so wird letzteres nach dem Copieren schneller, saftiger und tiefer tonen als das getrocknete, welches von Roth- in Schiefergrau umschlägt, ohne die violetten Töne zu durchlaufen. Die käuflichen Emulsionspapiere enthalten hygroskopische Stoffe und verderben rascher beim Aufbewahren an feuchter Luft, als an trockener.

Beim Copieren kann man durch Auflegen von Gummistoffen auf der Rückseite des Papieres die Luftfeuchtigkeit abhalten, was besonders beim Platindrucke wichtig ist. Das Aufbewahren solcher Papiere geschieht in verlötheten Blechbüchsen, deren Luft durch geschmolzenes Chlorcalcium trocken gehalten wird.

Der Kohlendioxydgehalt beträgt etwa 0·03%. Ozon und Helium sind in Spuren vorhanden. Flüssige Luft beginnt bei —193° zu

Digitized by Google

kochen. Der Mensch braucht zur Athmung in 24 Stunden circa $^3/_4$ *kg* Sauerstoff, welcher durch Lunge und Haut aufgenommen wird. Es sollen daher die Dunkelkammern der Photographen mit Ventilatoren versehen sein; insbesondere ist zu beachten, dass Ammoniakdämpfe auf die Dauer eingeathmet, die Gesundheit in hohem Grade beeinträchtigen können.

2. Schwefelgruppe: Schwefel, Selen, Telur.

Schwefel.

Der Schwefel findet sich im freien Zustande und in Verbindung mit Elementen. Er ist ein blassgelber, fester Körper, der verschiedene allotrope Modificationen zeigt (rhombische, monokline oder prismatische, amorpher plastischer Schwefel).

Eine sehr fein vertheilte amorphe Form ist die Schwefelmilch, welche z. B. entsteht, wenn in ein Fixierbad eine Säure geräth. Schwefel löst sich im Schwefelkohlenstoff (bis 20%) und im Chlorschwefel in reichlicher Menge, wenig im Alkohol, Äther, in ätherischen und fetten Ölen.

Bei Luftabschluss erhitzt, schmilzt er bei 111°, wird bei 200° wieder zähe und bei 400° wieder dünnflüssig; siedet bei 448·4°. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit blassblauer Flamme zu Schwefeldioxyd SO_2; bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern wie Platinmohr oder Eisenoxyd bildet sich Schwefeltrioxyd SO_3.

Die Lösung gewöhnlichen Schwefels in Schwefelkohlenstoff zersetzt sich im Lichte unter Ausscheidung von unlöslichem Schwefel.

Geschmolzener Schwefel bei 130° dem Sonnenlichte ausgesetzt, behält an der Oberfläche eine im Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification. — Setzt man Kupferstiche Schwefeldämpfen aus, so haften letztere nur an den Schwärzen; presst man ein Blatt fest an eine Kupferplatte, so entsteht eine scharfe, haltbare Copie.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff.

SH_2	Schwefelwasserstoff	
$^{IV}SO_2$	Schwefeldioxyd	$HSO_2OH = H_2SO_3$ schweflige Säure
$^{VI}SO_3$	Schwefeltrioxyd	$SO_2(HO)_2 = H_2SO_4$ Schwefelsäure
S_2O_3	Schwefelsesquioxyd	($H_2S_2O_4$ Hydroschweflige Säure?)
S_2O_7	Schwefelperoxyd	(HSO_4) Überschwefelsäure.

Die vierwertige Form des S im SO_2 geht schon mit Wasser in die sechswertige Form über. Den Oxyden SO_2 und SO_3 entsprechen die Hydrate $HS(OH)_5$ und $S(OH)_6$, welche unter Wasserabspaltung übergehen in HSO_2OH schweflige Säure und $SO_2(OH)_2$ Schwefelsäure.

Verbindungen in denen ein zweites Atom Schwefel zweiwertig auftritt, nennt man Thioverbindungen z. B. $SO_2{<}^{OH}_{SH}$ Thioschwefelsäure. Entzieht man 2 Moleculen Thioschwefelsäure je 1 Wasserstoffatom, so entsteht die Tetrathionsäure $(OH)O_2S-S-S-SO_2(OH) = H_2S_4O_6$; Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Digitized by Google

Schwefeldioxyd SO_2 ist ein farbloses Gas von erstickendem, stechendem Geruche, welches zu Husten reizt. Es entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer oder durch Zersetzung des in der Photographie gebräuchlichen Natriumsulfits mit einer Säure. Das Gas lässt sich bei geringem Drucke und Abkühlung verflüssigen und wird zu billigen Preisen verkauft; es dient zum Bleichen, zur Desinfection, als Feuerlöschmittel. Es löst sich im Wasser bei 20^0 bis zu 40 Volumtheilen. Die Lösung enthält schweflige Säure H_2SO_3.

Die **schweflige Säure** H_2SO_3 zerfällt sehr leicht in Schwefeldioxyd und Wasser; durch das Licht erleidet sie eine Veränderung, so dass sie aus Silbernitratlösung Schwefelsilber fällt und Chlor-, Brom- und Jodsilber reduciert. Mit Chlor verwandelt sie sich in Schwefelsäure:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4.$$

Aus Goldchlorid wird damit metallisches Gold abgeschieden. Sie nimmt aus der Luft leicht Sauerstoff auf und oxydiert sich zu Schwefelsäure. Sie wirkt somit reducierend und kräftig bleichend auf organische Farbstoffe, verhindert auch das Gelbwerden der Fixierbäder resp. der Gelatinetrockenplatten nach dem Gebrauche der alkalischen Entwickler, wie Hydrochinon, Pyrogallol, Eikonogen, Metol etc.; welche gelb bis braun färbende Oxydationsproducte in der Gelatine der Platten zurücklassen. Die schweflige Säure dient daher in geeigneter Verbindung zum Entfärben solcher Negative und wird auch auf Grund der Versuche des Verfassers den Fixierbädern einverleibt; man erhält dadurch die sog. saueren Fixierbäder für alkalische Entwickler, welche vom Verfasser 1889 in die photographische Praxis eingeführt wurden.

Die schweflige Säure röthet Lackmuspapier kräftig. Sie ist eine zweibasische Säure, welche schwach alkalisch-reagierende, normale und saure Salze von saurer Reaction gibt. Die Sulfite werden durch stärkere Säuren unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zerlegt. Die Sulfite und Disulfite der Alkalien sind leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich im Wasser; die Sulfite spielen in der photographischen Praxis eine wichtige Rolle.

Analytische Reactionen. 1. Die Sulfite geben mit Säuren SO_2 ab. 2. Chlorbaryum gibt weißes $BaSO_3$, essigsaures Blei $PbSO_3$, beide löslich in Salpetersäure. 3. Silbernitrat gibt einen weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure; Silbersulfit wird beim Kochen infolge der Silberausscheidung grau: $Ag_2SO_3 + H_2O = Ag_2 + H_2SO_4$. 4.) Setzt man zu einer mit Essigsäure angesäuerten Sulfitlösung Zinksulfatlösung, welcher man etwas Nitroprussidnatrium zugemischt hat, so tritt Rothfärbung ein, besonders auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung. Diese Reaction dient zur Unterscheidung von Thiosulfaten.

Hydroschweflige Säure H_2SO_2 ist nur in den Lösungen ihrer Salze bekannt; sie entsteht durch Einwirkung von Zink auf wässerige schweflige Säure oder auf Natriumbisulfitlösung. Sie wirkt sehr kräftig reducierend. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich, wobei sich unterschwefligsaures Zink bildet

Digitized by Google

und Schwefel abgeschieden wird. A. und L. Lumière machten darauf aufmerksam, dass die kräftig reducierende Wirkung zur Entwicklung verwendbar ist. Man legt die Platten in eine Lösung von schwefliger Säure und trägt möglichst schnell viel Zink ein. Leider riecht die Flüssigkeit höchst erstickend und entwickelt viel Wärme, auch bildet sich auf der Platte bald ein Schleier von Schwefelsilber. Die alkalischen Salze wirken ähnlich, aber schwächer (1887).

Schwefeltrioxyd SO_3 bildet sich beim Erhitzen von Sulfaten der Schwermetalle und Pyrosulfaten der Alkalimetalle. Es bildet durchsichtige, farblose Prismen, zieht begierig Feuchtigkeit an, wirkt auf org. Stoffe verkohlend; gibt leicht Sauerstoff ab.

Schwefelsäure H_2SO_4 ist eine farblose, schwere, ölige und geruchlose Flüssigkeit. Bei dem spec. Gewicht von 1·842 oder 66° B., bei 15° C. enthält sie 100% H_2SO_4.

Die Darstellung im großen beruht auf der Überführung von SO_2 mittelst Wasser und Salpetersäure in H_2SO_4 (Bleikammerprocess). Man erhält die sog. Kammersäure, welche durch Concentration in Bleipfannen und Platinkesseln in 93—94%ige Schwefelsäure übergeführt wird; sie ist die gewöhnliche conc. Schwefelsäure des Handels. Verunreinigungen sind Salpetersäure, Selen, reducierende Substanzen, Blei, Eisen, Titan, Ammon, Halogene, ferner Flusssäure, Stickoxyd, salpetrige Säure.

Über den Gehalt der käuflichen Säuren H_2SO_4 oder SO_3 bei verschiedenen spec. Gewichten gibt die Tabelle von Kolb genaue Auskunft.

Grade Baume	Dichte	100 Gew. T. enthalten				1 Liter enthält in kg.			
		Procent SO^3	Procent H^2SO^4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.	SO^3	H^2SO^4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.
0	1·000	0·7	0·9	1·2	1·3	0·007	0·009	0·012	0·013
1	1·007	1·5	1·9	2·4	2·8	0·015	0·019	0·024	0·028
2	1·014	2·3	2·8	3·6	4·2	0·023	0·028	0·036	0·042
3	1·022	3·1	3·8	4·9	5·7	0·032	0·039	0·050	0·058
4	1·029	3·9	4·8	6·1	7·2	0·040	0·049	0·063	0·074
5	1·037	4·7	5 8	7·4	8·7	0·049	0·060	0·077	0·090
6	1·045	5·6	6·8	8·7	10·2	0·059	0·071	0·091	0·107
7	1·052	6·4	7·8	10·0	11·7	0·067	0·082	0·105	0·123
8	1·060	7·2	8·8	11·3	13·1	0·076	0·093	0·120	0·139
9	1·067	8·0	9·8	12·6	14·6	0·085	0·105	0·134	0·156
10	1·075	8·8	10·8	13·8	16·1	0·095	0·116	0·148	0·173
11	1·083	9·7	11·9	15·2	17·8	0·105	0·129	0·165	0·193
12	1·091	10·6	13·0	16·7	19·4	0·116	0·142	0·182	0·211
13	1·100	11·5	14·1	18·1	21·0	0·126	0·155	0·199	0·231
14	1·108	12·4	15·2	19·5	22·7	0·137	0·168	0·216	0·251
15	1·116	13·2	16·2	20·7	24·2	0·147	0·181	0·231	0·270
16	1·125	14·1	17·3	22·2	25·8	0·159	0·195	0·250	0·290
17	1·134	15·1	18·5	23·7	27·6	0·172	0·210	0·269	0 313
18	1·242	16·0	19·6	25·1	29·2	0·183	0·224	0·287	0 333
19	1·152	17·0	20·8	26·6	31·0	0·196	0·233	0·306	0·357
20	1·162	18·0	22·2	28·4	33·1	0·209	0·258	0·330	0·385
21	1·171	19·0	23·3	29·8	34·8	0·222	0·273	0·349	0·407
22	1·180	20·0	24·5	31·4	36·6	0·236	0·289	0·370	0·432
23	1·190	21·1	25·8	33·0	38·5	0·251	0·307	0·393	0·458
24	1·200	22·1	27·1	34·7	40·5	0·265	0·325	0·416	0·486

Digitized by Google

Grade Baume	Dichte	100 Gew. T. enthalten				1 Liter enthält in kg.			
		Procent SO^3	Procent H^2SO^4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.	SO^3	H^2SO^4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.
25	1·210	23·2	28·4	36·5	42·4	0·291	0·344	0·440	0·513
26	1·220	24·2	29·6	37·9	44·2	0·295	0·361	0·463	0·539
27	1·231	25·3	31·0	39·7	46·3	0·311	0·382	0·489	0 570
28	1·241	26·3	32·2	41·2	48·1	0·326	0·400	0·511	0·597
29	1·252	27·3	33·4	42·8	49·9	0·342	0·418	0·536	0·625
30	1·263	28·3	34·7	44·4	51·8	0·357	0·438	0·561	0·654
31	1·274	29·4	36·0	46·1	53·7	0·374	0·459	0·587	0·684
32	1·285	30·5	37·4	47·9	55·8	0·392	0 481	0·616	0·717
33	1·297	31·7	38·8	49·7	57·9	0·411	0·503	0·645	0·751
34	1·308	32·8	40·2	51·1	60·0	0·429	0·526	0·674	0·785
35	1·320	33·8	41·6	53·3	62·1	0·447	0·549	0·704	0·820
36	1·332	35·1	43·0	55·1	64·2	0·468	0·573	0·734	0·856
37	1·345	36·2	44·4	56·9	66·3	0·487	0·597	0·765	0·892
38	1·357	37·2	45·5	58·3	67·9	0·505	0·617	0·791	0·921
39	1·370	38·3	46·9	60·0	70·0	0·525	0·642	0·822	0·959
40	1·383	39·5	48·3	61·9	72·1	0·546	0·668	0·856	0·997
41	1·397	40·7	49·8	63·8	74·3	0 569	0·696	0·891	1·038
42	1·410	41·8	51·2	65·6	76·4	0·589	0·722	0·925	1·077
43	1·424	42·9	52·8	67·1	78·5	0·611	0·749	0·960	1·108
44	1·438	44·1	54·0	69·9	80·6	0·634	0·777	0·994	1·159
45	1·453	45·2	55·4	70·9	82·7	5·657	0·805	1·030	1·202
46	1·468	46·4	56·9	72·7	84·9	0·681	0·835	1·070	1·246
47	1·483	47·6	58·3	74·3	87·0	0·706	0·864	1·108	1·290
48	1·498	48·7	59·6	76·1	89·0	0·730	0·893	1·143	1·330
49	1·514	49·8	61·0	78·4	91·0	0·754	0·923	1·182	1·378
50	1·530	51·0	62·5	80·0	93·3	0·780	0·956	1·224	1·427
51	1·540	52·2	64·0	82·0	95·5	0·807	0·990	1·268	1·477
52	1·563	53·5	65·5	83·9	97·8	0·836	1·024	1·211	1·529
53	1·580	54·9	67·0	85·8	100·0	0·867	1·059	1·355	1·580
54	1·597	56·0	68·6	87·8	102·4	0·894	1·095	1·402	1·636
55	1·615	57·1	70·0	89·6	104·5	0·922	1·131	1·447	1·688
56	1·634	58·4	71·6	91·7	106·9	0·954	1·170	1·499	1·747
57	1·652	59·7	73·2	93·7	109·2	0·986	1·210	1·548	1.804
58	1·672	61·0	74·7	95·7	111·0	1·019	1·248	1·599	1·863
59	1·691	62·4	76·4	97·8	114·0	1·055	1·292	1·654	1·928
60	1·711	63·8	78·1	100·0	116·6	1·092	1·336	1·711	1·995
61	1·732	65·2	79·0	102·3	119·2	1·129	1·384	1·772	2·065
62	1·753	66·7	81·7	104·6	121·9	1·169	1·432	1·838	2·137
63	1·774	68·7	84·1	107·7	125·5	1·219	1·492	1·911	2·226
64	1·796	70·6	86·5	110·8	129·1	1·268	1·554	1·990	2·219
65	1·819	73·2	189·7	114·8	138·8	1·332	1·632	2·088	2·434
66	1·842	81·6	00·0	128·0	149·3	1·503	1·842	2·358	2·750

Die Schwefelsäure wirkt auf organische Stoffe zerstörend, hauptsächlich infolge ihrer außerordentlich wasserentziehenden Kraft, z. B. Kork und Holz werden durch Schwefelsäure verkohlt. In einem abgeschlossenen Raume wird durch die Schwefelsäure die Luft

Digitized by Google

vollkommen trocken, auch feuchte Gase durch Schwefelsäure geleitet, werden dabei getrocknet.

Behufs Verdünnung wird die Säure allmählich in das Wasser in dünnen Strahlen gegossen; es tritt dabei eine bedeutende Erhitzung, selbst beim Mischen von wenigen Cubikcentimetern der Säure mit etwas Wasser ein, so dass davon in gewissen Fällen praktischer Gebrauch gemacht werden könnte.

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure und vermag andere Säuren aus deren Salzen in Freiheit zu setzen, wovon in der analytischen Chemie häufig Gebrauch gemacht wird.

Durch Cu, Hg, Ag wird der Schwefelsäure Sauerstoff entzogen, daher hiebei SO_2 auftritt, auch Wasserstoff im status nascens wirkt auf concentriertere Schwefelsäure derart, dass Schwefelwasserstoff gebildet wird.

Die Schwefelsäure vermag neutrale, saure Salze zu bilden, Sulfate und Bisulfate.

Die concentrierte Säure nimmt SO_3 auf, dabei entsteht die **Pyroschwefelsäure** $H_2S_2O_7$ $(H_2SO_4 + SO_3)$; ihre Salze bilden sich beim Erhitzen der Alkalidisulfate $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$.

Die rauchende Schwefelsäure des Handels (Oleum) ist eine Mischung von SO_3 mit H_2SO_4; sie enthält bis 80% SO_3.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$ auch dithionige oder unterschweflige Säure genannt, lässt sich nur in verdünnter wässeriger Lösung durch Versetzung ihrer Salze, der Thiosulfate, darstellen, doch zerfällt sie fast sofort in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser.

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O.$$

Vorher können folgende Processe vor sich gehen:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$$
$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O$$
$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Außerdem entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffes auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure die Tetrationsäure und bei gleichzeitiger Einwirkung von SO_2 auf SH_2 Pentathionsäure

$$5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O.$$

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Zersetzen einer Lösung von Fixiersalz mit Säuren lässt sich durch den Geruch wahrnehmen; sicher aber durch Einwirkung der entweichenden Gase auf Bleizuckerpapier, welches gebräunt wird.

Nach Seyewetz und Chicandard kann die Zersetzung des Fixiersalzes durch Salzsäure durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$2Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaHS_2O_3 + 2NaCl$$
$$2NaHS_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2S + SO_2 + S$$
$$H_2SO_3 + Na_2S_2O_3 = NaHSO_3 + S$$
$$H_2S + Na_2S_2O_3 = NaHSO_3 + S + NaHS.$$

Digitized by Google

Die Salze der unterschwefligen Säure entstehen bei der Mischung eines Alkalisulfites mit Alkalibisulfid und Jod:

$$Na_2SO_3 + Na_2S + J = Na_2S_2O_3 + 2NaJ,$$

oder beim Kochen der Sulfite mit Schwefel:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2SO_3.$$

Photographisch von großer Bedeutung ist das unterschwefligsaure Natrium, welches Chlor-, Brom- und Jodsilber löst und daher als Fixiersalz Verwendung findet; als Antichlor findet es technische Verwendung, um das zum Bleichen verwendete Chlor in der Folge unschädlich zu machen.

Die Arsenite, Antimonite und Stannite sind im Stande, das Thiosulfit zu Sulfit zu reducieren, während die Phosphite, Hypophosphite und Nitrite hierzu nicht befähigt sind; ferner wirkt Cyankalium reducierend auf Thiosufat ein.

Die Reduction des Thiosulfats ist die seiner Bildung aus Sulfit und Schwefel gerade entgegengesetzte Reaction.

Die Reducierbarbeit der Thiosulfate zu Sulfiten spricht für die Betrachtung des Oxyds als $\overset{VI}{S}O_2S$ ($SO_2S + H_2O$). Man kann annehmen, dass dieses Schwefelatom weniger fest gebunden ist als das entsprechende Sauerstoffatom im Schwefeltrioxyd und daher von Reagentien entrissen wird, welche SO_3 nicht zu reducieren vermögen.

Analytische Reactionen: 1. Zersetzung der Thiosulfate durch Säuren unter Schwefelabscheidung und Geruch von Schwefeldioxyd. 2. Chlorbaryum gibt in concentrierten Lösungen einen weißen, in viel Wasser löslichen Niederschlag BaS_2O_3. 3. Essigsaures Blei erzeugt einen weißen Niederschlag von Bleithiosulfat PbS_2O_3 löslich im Überschusse von Natriumthiosulfat und löslich in Salpetersäure. 4. Silbernitrat im Überschusse zugesetzt, erzeugt weißes Silberthiosulfat $Ag_2S_2O_3$, welches sofort gelb, braun bis schwarz wird. (Ag_2S). 5. Alkalithiosulfate werden durch Eisenchlorid sofort rothviolett gefärbt.

Überschwefelsäure HSO_4 bildet sich durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die mäßig concentrierte Schwefelsäure der Accumulatoren; ihre Salze heißen Persulfate, letztere sind leicht löslich und kommen als Oxydationsmittel in den Handel; das Kaliumpersulfat KSO_4 wurde zur Zerstörung von Fixiernatron empfohlen;[1]) dem gleichen Zweck dient auch das Ammoniakpersulfat.

Letzteres Salz NH_4SO_4 wurde von Gebrüder Lumière und Seyewetz in Lyon zur **Abschwächung harter Negative** empfohlen, da es die Eigenschaft besitzt, vorzugsweise auf die undurchsichtigsten Partien einzuwirken, dagegen die Halbtöne im Schatten aber verschont. Zuerst wäscht man die Platte nach dem Fixieren gut aus und legt sie in die Lösung von 5 *g* Ammoniumpersulfat in 100 *cm*³ Wasser, bis die gewünschte Abschwächung eingetreten ist,

[1]) Olbrich erhielt damit Fleckenbildung auf der Bildschicht. Paul Jankó empfiehlt zur Zerstörung der letzten Spuren Fixiernatrons eine 2%ige Kaliumpermanganatlösung und zwar für Gelatineplatten 1 Tropfen auf 100 *cm*³ Wasser, Gelatinepapier 1 Tropfen auf 200 *cm*³ Wasser, Albuminpapier 1 Tropfen auf 400 *cm*³ Wasser.

Digitized by Google

dann legt man das Negativ sofort in eine 10%ige Lösung von Natriumsulfit, während einiger Minuten, hierauf wird im Wasser gewaschen.

Der chemische Process kann durch folgende Gleichung erklärt werden:

$$NH_4SO_4 + Ag = \underbrace{AgNH_4SO_4}_{\text{Silberammoniumsulfat}}$$

Obwohl das Ammoniumpersulfat, sowie das Wasserstoffhyperoxyd hervorragend energisch oxydierend wirkt, gestattet es dennoch auch Reductionsvorgänge. Wird z. B. eine Silbernitratlösung mit Ammoniumpersulfat versetzt, so scheidet sich Silber aus und O wird frei:

$$NH_4SO_4 + H_2O + AgNO_3 = NH_4HSO_4 + HNO_3 + Ag + O.$$

Auf Grund dieser Reaction kann man die Art der Abschwächung der zu dichten Stellen erklären: Wenn man nämlich das Negativ mit Persulfat behandelt, dringt die Lösung sofort in die Schichte und bildet mit dem Silber das Doppelsalz $Ag\,NH_4\,SO_4$, welches wieder durch das Persulfat reduciert wird und zwar insbesonders äußerlich auf der Gelatineschicht, dahier der Überschuss an Persulfat vorhanden ist, während im Innern dieser Process schwächer wird; daher kann man nur damit aus der Tiefe heraus abschwächen, während z. B. ein Oberflächenschleier, wie er bei Überexpositionen vorkommt, nicht abgeschwächt werden kann. Dazu verwendet man den Blutlaugensalzabschwächer.

Dithionsäure oder Unterschwefelsäure. Das Mangansalz bildet sich, wenn man Mangandioxyd mit schwefliger Säure behandelt $Mn(S_2O_6)$ das Natriumsalz, wenn man auf Natriumsulfit Jod einwirken lässt. $2\,Na_2SO_3 + J = 2\,NaJ + Na_2S_2O_6$.

Lässt man Jod auf unterschwefligsaures Natrium einwirken, so entsteht das tetrathionsaure Natrium: $2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + N_2S_4O_6$. Prof. Vogel empfiehlt Jod in Stärkekleister zu geben, welcher zum Aufkleben von Silberbildern bestimmt ist, um nach obiger Reaction die letzten Spuren von unterschwefligsaurem Natrium zu zersetzen; Belitski[1]) weist darauf hin, dass das NaJ das Bild ebenso rasch zerstört, als das Fixiersalz, andererseits wirkt nach Monaten auch das tetrathionsaure Natrium schädlich. Hanneke tritt für den Jodstärkekleister ein.[2])

Die Dithionsäure, die Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure uud Hexathionsäure sind im freien Zustande leicht zersetzlich; sie entstehen beim Aufeinanderwirken von SO_2 und SH_2.

Schwefelwasserstoff H_2S, ist ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, welches auf den Organismus schädlich einwirkt. Feuchtes Lackmuspapier wird von dem Gase geröthet; man bezeichnet das Wasserstoffsulfid als eine Sulfosäure, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist, wodurch Sulfosalze entstehen. Die Lösung des Gases im Wasser, das Schwefelwasserstoff-

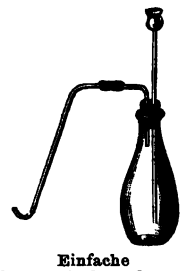
[1]) Eders Jahrbuch 1894, S. 237.
[2]) Eders Jahrbuch 1894, S. 237.

Digitized by Google

wasser, nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und Schwefel scheidet sich ab; man bewahrt es daher in vollen gut verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt auf.

Chlor, Brom, Jod bilden mit H_2S Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff und Schwefel scheidet sich ab. — In der Natur findet sich Schwefelwasserstoff in Schwefelquellen. Er wird dargestellt durch Zersetzung des sog. Einfach-Schwefeleisens mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$



Einfache Gasentwicklungsflasche.

Metalle, wie Silber, Blei, Kupfer werden durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, auch Verbindungen dieser Metalle erhalten an der Oberfläche leicht eine Schichte von Schwefelmetall; der Photograph muss sich davor hüten, in Räumen, wo sich lichtempfindliche Bromsilber-Trockenplatten oder lichtempfindliche Papiere, Silberbäder befinden, Schwefelwasserstoff abgebende Stoffe aufzubewahren; auf Negativen macht sich das Schwefelsilber als eine metallisch glänzende Schichte bemerkbar, die mit chemischen Mitteln kaum zu entfernen ist. Ziemlich leicht gelingt dies nach des Verfassers Versuchen auf mechanischem Wege durch Reiben eines mit Alkohol befeuchteten Lederfleckchens. Auch die fertigen Copien leiden an Orten, wo Schwefelwasserstoff in der Luft enthalten ist.

Schwefelwasserstoff entweicht aus Lösungen von Schwefelleber, Schwefelammonium, welche zum Fällen der phot. Silberrückstände verwendet werden. Insbesonders aber entweicht viel Schwefelwasserstoff, wenn derartige Lösungen mit einer Säure versetzt werden.

Analytische Reactionen: 1. Die Sulfide geben mit Säuren Schwefelwasserstoff ab, welcher durch den Geruch erkennbar ist; ein Streifen von Filtrierpapier, mit essigsaurem Blei getränkt, wird durch H_2S braun bis schwarz gefärbt. 2. Eine Lösung von Nitroprussidnatrium wird durch lösliche Sulfide, nicht aber durch freien Schwefelwasserstoff violett gefärbt.

Sulfide, Sulfite und Thiosulfate nebeneinander, erkennt man durch Abscheidung des Sulfides mittelst geschlemmten Cadmiumcarbonat; eine Probe des Filtrates prüft man nach dem Ansäuern mit Essigsäure mittelst der Nitroprussidreaction auf schweflige Säure und mittelst Silbernitrat auf Thiosulfat.

Sehr wichtig ist der Schwefelwasserstoff für die analytische Chemie indem dieses Gas oder dessen Lösung aus vielen schwach sauren Metallsalzlösungen die Sulfide unlöslich, mitunter mit charakteristischen Farben, abscheidet, z. B.: Die Sulfide des

A) Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg (Deren Sulfide sind im Schwefelammon unlöslich)

B) Sn, As, Sb, Au, Pt (Deren Sulfide sind im Schwefelammon löslich).

Manche Metallsulfide sind in Säuren löslich, werden aber durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung oder durch Schwefelammonium gefällt, z. B. die Sulfide des

C) Fe, Co, Ni, Mn, Ur, Zn. — Al und Cr werden dabei als Hydroxyde gefällt.

Selen.

Selen findet sich als Selenblei, mit Kupfer und Silber als Eukairit und Berzelianit, mit Thallium im Crookesit. Es wird aus dem Schlamme der Bleikammer dargestellt.

Digitized by Google

Man erhält flockiges, rothes Selen, welches bei 100° plötzlich unter spontaner Erhitzung in das bläulichgraue, krystallinische Selen übergeht. Amorphes Selen wird im Lichte krystallinisch — nach langer Erhitzung des amorphen Selens oder durch Auskrystallisieren desselben, aus der langsam abgekühlten, geschmolzenen Masse erhält man nach Siemens eine Modification des krystallisierten Selens, welche weit besser leitet, weit mehr vom Lichte beeinflusst und von Wärmestrahlen nicht wesentlich beeinflusst wird, auch seine Eigenschaften ziemlich constant beibehält. Besonders auffallend unterscheidet sich dieselbe von der bekannten Modification dadurch, dass bei ihr die Leitungsfähigkeit mit der Erwärmung des Selens — wie bei den Metallen — abnimmt; während sie bei letzteren, wie bei den leitenden Ametallen zunimmt.

Das bläulichgraue, krystallisierte, halbmetallische Selen leitet den elektrischen Strom, das amorphe und monokline Selen nicht. Bringt man ein in einen Stromkreis eingeschaltetes Stück Selen in das directe Sonnenlicht, so vergrößert sich sein Leitungsvermögen sofort um das Zehnfache.

Bidwell führt diese Eigenschaft des Selens darauf zurück, dass es nicht metallisch, sondern elektrolitisch leite, indem Selenide mitwirken. Letztere entstehen durch Berührung von Selen mit den Elektroden unter Einwirkung des Lichtes. Bestreicht man Kupferblech mit rothem Selen, so hält es sich im Dunkeln unverändert, belichtet man es aber unter einem Negativ, so erhält man einen photographischen Abdruck. Durch Selenidbildung wird das Kupfer angegriffen, durch Entfernung des Überzuges erhält man eine geätzte Platte. Bidwell glaubt, dass darauf basierend ein neues photomechanisches Verfahren begründet werden könnte.[1])

Auf der Wirkung des belichteten Selens basierend, wurden sog. Telektroskope construiert, von welchen die Form, welche derzeit der Pole Szczepanik der Vorrichtung gegeben hat, das Problem, Bilder aus weiter Ferne zu übertragen, als praktisch gelöst erscheinen lässt.[2])

---

[1]) Philosoph. Magaz. 1897. Phot. Archiv 1897, S. 104. Eders Jahrbuch 1898, S. 375.

[2]) Aus der „Neuen Freien Presse" vom 18. März 1898.

„Szczepanik erklärt, dass er durch das Telektroskop nicht bloß Bilder aus weiter Ferne übertragen, sondern überhaupt die ganze Telegraphie, wie sie jetzt besteht, überflüssig machen und beseitigen werde. Denn ebenso wie Bilder wirklicher Vorgänge wird das Telektroskop auch die Abbildung von Manuscripten und Druckwerken auf die weitesten Entfernungen im Nu übertragen und dort mit einem Schlage das photographische Facsimile derselben auf einer empfindsamen Platte oder einem empfindsamen Papier fixieren. Diese Übertragung wird in Bezug auf die Entfernung ebenso weit reichen, wie das Telephon."

„Das Bild, welches wie bei dem photographischen Apparate ein Linsenbild ist, fällt auf einen Linienspiegel, das ist auf einen Spiegel, welcher mit einer durchsichtigen Farbenschichte bedeckt ist, durch die eine Linie gezogen ist, auf welcher allein der blanke Spiegel hervortritt. Durch diese spiegelnde Linie wird das Bild in Linien zerlegt. Ein zweiter Spiegel, dessen spiegelnde Linie gegen jene des ersten Spiegels quer läuft, zerlegt jene abgespiegelten Linien des Bildes in Punkte, und durch die Schwingungen dieser beiden Spiegel wird das ganze Bild in Punkte zerlegt, indem immer andere Punkte auf einen bestimmten Punkt des Apparates reflectiert werden. An diesem bestimmten Punkte findet sich nun die Selenzelle, welche durch Drähte mit einer Batterie verbunden ist. Es ist bekannt, dass Selen die Eigenschaft besitzt, durch

Digitized by Google

Tellur

ist ein seltenes Element, welches in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Wismut etc. vorkommt; es ist bläulichweiß, besitzt Metallglanz, leitet Wärme und Elektricitat mäßig gut, verbindet sich mit Schwefel und Selen, mit Wasserstoff etc.

3. Halogene: Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Chlor.

Das Chlor ist ein grünlichgelbes Gas, von durchdringendem, erstickenden Geruche, welches Hustenreiz und Athemlosigkeit bewirkt; es lässt sich bei 0^0 und sechs Atm. Druck verdichten und kommt in flüssigem Zustande in Stahlflaschen gefüllt in den Handel.

Beleuchtung seinen Widerstand gegen elektrischen Strom zu ändern. Wenn auf das Selen kein Strahl fällt, wird auch kein Strom in die zweite Station geleitet. Je stärker aber die Strahlen auf das Selen fallen, desto stärker ist die Wirkung in der zweiten Station."

„Betreffs der Selenzelle will der Erfinder von vorneherein einen Einwand widerlegen, den die Fachmänner machen werden. Bekanntlich ändert das Selen je nach der Beleuchtung sofort seinen elektrischen Strom, behält aber sein Leitungsvermögen noch eine kurze Zeit bei. Wenn aber auf die Selenzelle mit kolossaler Geschwindigkeit verschiedene Strahlen fallen, so möchte man meinen, dass wegen dieses Nachtheiles, den das Selen besitzt, auch seine Verwendbarkeit in Zweifel zu ziehen sei. Dagegen sagt aber der Erfinder: Ich habe diesen Nachtheil dadurch behoben, dass ich meiner Selenzelle die Form eines Ringes gab, durch den mittelst zweier Schleifcontacte der elektrische Strom radial geleitet wird. Der Selenring wird durch ein Uhrwerk in constante Bewegung gesetzt, und dadurch wird erzielt, dass immer andere Stellen beleuchtet werden."

„Bei der Abgabe des Bildes geschieht die Umwandlung der Elektricität in Licht ebenfalls auf indirectem Wege. Im zweiten Apparat, in der Absagestation, befindet sich eine constante dauerhafte Lichtquelle, welche aber mit der in Verwendung stehenden Elektricität nichts zu thun hat. Es ist eine Lampe, vor welcher zwei Schirme angebracht sind, deren jeder eine sehr feine Öffnung hat, so dass die Lampe immer nur ein Strahlenbündel ausgibt. Die Öffnungen werden mittelst einer elektrischen Vorrichtung, welche durch Drähte in Verbindung mit dem Selenringe und dem Apparate gebracht ist, erweitert oder geschlossen, je nachdem der Strom stärker oder schwächer ist, oder ausbleibt. Je stärker der Strom von der ersten Station geliefert wird, desto stärkere Lichtstrahlen können durch die Öffnungen in den Lampenschirmen durchgelassen werden. Diese Strahlen, welche durch die Öffnungen dringen, werden nun wieder von zwei im Winkel aufgestellten Linienspiegeln reflectiert. Wenn sich jetzt diese zwei Linienspiegel auf's genaueste unter demselben Winkel befinden, wie die Linienspiegel im Aufnahme-Apparate, so ist es klar, dass der reflectierte Strahl im Reproductions-Apparate unter denselben Winkel auf eine Projectionsfläche fallen wird, unter welchem sich der Strahl im Aufnahme-Apparate befand, der den Reiz auf die Selenzellen ausübte. Kurz gesagt — wenn die Linienspiegel von beiden Apparaten synchron schwingen, so sind immer die Strahlen unter demselben Winkel, und zwar ganz stet und unverrückbar. Die Schwingung des Spiegels geschieht so rasch, dass ein ganzes Bild in einem Zehntel einer Secunde zerlegt, weitergeleitet und im zweiten Apparate wieder auf die Projectionsfläche projiciert wird. Die Unvollkommenheit des Auges macht, dass es die rasch aufeinanderfolgenden Bilder behält, so

Digitized by Google

Es wird dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein oder indem man vermischt: 18 Th. grobes Kochsalz mit 15 Th. fein gepulvertem, guten, von kohlensaurem Kalk freien Braunstein und gießt auf das in einem Kolben befindliche Gemenge eine völlig erkaltete Mischung von 45 Th. engl. Schwefelsäure und 21 Th. Wasser. Nach dem Umschütteln beginnt sehr bald von selbst eine gleichmäßige und anhaltende Entwicklung von Chlorgas. Sie kann, wenn sie abnimmt, durch gelindes Erwärmen sogleich wieder verstärkt werden.

Die Auflösung von Chlor im Wasser heißt Chlorwasser. Dieses muss seiner Lichtempfindlichkeit wegen im Dunkeln aufbewahrt werden. Es dient zu analytischen Zwecken, da es Brom und Jod aus dessen Verbindungen in Freiheit setzt:

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel, es scheidet im Lichte aus Wasser den Sauerstoff ab:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Daher übt das Chlor insbesonders auf org. Substanzen, wenn Spuren von Flüssigkeit vorhanden sind, eine sehr energische Oxydation aus, die selbst zu deren Zerstörung führen kann. Hierauf beruht die Wirkung des Chlors als Bleichmittel. Das Chlor zerstört Farbstoffe, sowie Gährungs- und Fäulnisstoffe, es wirkt antibacteriell. Photographien werden durch Chlor gebleicht und selbst durch den Buchdruck hergestellte Bilder sind gegen die Wirkung des Chlors nicht beständig.

Chlorwasserstoff HCl ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr ätzenden Eigenschaften, röthet Lackmuspapier sofort; es zieht aus der Luft Wasser an und bildet damit weiße

---

dass man eine ununterbrochene Vorführung des Bildes erhält. Es ist begreiflich, dass ein so ausgestalteter Apparat nur ein Bild geben kann, welches aus Licht und Schatten besteht, also ein einfärbiges Bild."

„Die Schwierigkeit der Reproduction der Farbe hat Szczepanik auf die einfachste Weise gelöst, und das Telektroskop zeigt seine Bilder in Farben. Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn man ein Papier in gelber Farbe dicht liniert und dann quer darüber liniert, dem Auge die Mischfarbe Orange erscheint. Davon ist der Erfinder ausgegangen. Es wurde früher gesagt, dass die Strahlen im ersten Apparate und auch im zweiten Apparate zu verschiedener Zeit unter verschiedenen Winkeln sich befinden, aber doch immer in beiden ganz gleich. In beiden Apparaten, sagt der Erfinder, habe ich zwei gleiche Prismen fix festgesetzt, und zwar so, dass alle Strahlen durch diese Prismen durchgehen und sich darin brechen müssen. Dadurch wird nichts anderes erzielt, als dass das Bild in seinen Farben filtriert wird. Infolge der Gleichheit der Winkel, welche die Strahlen mit den Spiegeln einschließen, fällt auf ein und denselben Punkt in beiden Apparaten die gleiche Farbe des gebrochenen Strahles. Es sind nun an zwei solchen correspondierenden Punkten die Selenzelle und die Austrittsöffnung der Strahlen, die sich zum Bilde zusammensetzen, angebracht. Soll ein Orangepunkt hervorgebracht werden, so wird in der einen Linie auf die Selenzelle die gelbe Farbe, in der nächsten Linie wird der Nachbarpunkt des gelben Punktes in Folge der Schwingungen des Spiegels als Roth auf die Selenzelle wirken. Bei der Reproduction wirken die Nachbarpunkte zusammen Orange."

Digitized by Google

Nebel; die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff bildet die **Salzsäure**. Die concentrierte Salzsäure ist eine farblose, ätzende Flüssigkeit, die an der Luft raucht; sie löst Metalle und gibt damit die Metallchloride (resp. Chlortüre). Schwer löslich sind die Chloride des Silbers, Mercurochlorid, Kupfer — und Goldchlortür, sowie das Bleichlorid.

Die reine Säure des Handels enthält circa 38—42% HCl. Von Verunreinigungen können vorhanden sein: Schwefelsäure, Arsen, schwere Metalle, Thonerde, Kalk, Zinn, schweflige Säure, Chlor.

Mischt man 3—6 Volumen Salzsäure mit einem Volumen Salpetersäure, so erhält man das Königswasser, welches wegen seines Gehaltes an Nitrosylchlorid NOCl[1]) und freiem Chlor viele Metalle zu Chloriden auflöst; Gold wird in Goldchlorid, Platin in Platinchlorid verwandelt.

Der Gehalt der Säure an HCl wird aus folgender Tabelle entnommen.

Spec. Gewicht bei 15° C	Gehalt an % HCl	Spec. Gewicht bei 15° C	Gehalt an % HCl	Spec. Gewicht bei 15° C	Gehalt an % HCl	Spec. Gewicht bei 15° C	Gehalt an % HCl
1·212	42·9	1·185	36·8	1·157	31·2	1·129	26·1
1·210	42·4	1·180	35·7	1·156	31·4	1·125	25·3
1·205	41·2	1·175	34·7	1·152	30·6	1·119	24·1
1·199	39·8	1·171	33·9	1·145	29·4	1·144	23·2
1·195	39·0	1·166	33·0	1·139	28·1	1·102	20·8
1·190	37·9	1·161	32·0	1·135	27·3	1·049	10·1

Säuren des Chlor:

Unterchlorige Säure HClO bildet sich beim Einleiten von Chlor in Kalilauge $KOH + Cl_2 = KCl + HClO$; sie ist eine sehr schwache Säure, aber ein sehr starkes Oxydationsmittel; wird in der Bleicherei verwendet. Ihre Salze heißen Hypochlorite (Bleichsalze). Das Natriumhypochlorit ist als Eau de Labarraque bekannt, das Calciumhypochlorit in Mischung mit Chlorcalcium als Chlorkalk; früher wurde Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung als Eau de Javelle in den Handel gebracht.

Eine Lösung von 15 cm^3 Eau de Javelle in 1000 *cm* Wasser wurde zur Zerstörung der letzten Spuren Fixiernatrons in den Trockenplatten empfohlen.

Man kann sich Eau de Javelle wie folgt selbst bereiten. Man löst 125 *g* trockenen Chlorkalk in 1 Liter Wasser, verkorkt die Flasche gut und

[1]) $NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl$
$\underbrace{NO_2Cl} + H_2O = HNO_3 + HCl$
Nitrylchlorid

Digitized by Google

schüttelt sie zuweilen. In einer zweiten Flasche löst man 120 *g* gewöhnliche trockene Pottasche in 1 Liter Wasser, lässt beide Lösungen absetzen und gießt letztere langsam unter beständigem Umrühren zu der Chlorkalklösung. Nach einer halben Stunde filtriert man durch Papier. Die so erhaltene Javelle'sche Lauge wird in einer gut verschließbaren Flasche an einem kühlen Ort aufbewahrt.

Chlorsäure $HClO_3$ entsteht, wenn unterchlorige Säure unter dem Einflusse des Lichtes zerfällt; ihre Salze, die Chlorate, entstehen durch Kochen der Hypochloritlösungen; durch Einleiten von Chlorgas in Kalilauge entsteht $KClO_3$. Die Chlorsäure ist eine syrupdicke, sehr saure, geruchlose Flüssigkeit und bildet ein sehr energisches Oxydationsmittel; sie zerfällt im Lichte und geht in Überchlorsäure über. Die Chlorate üben in wässeriger Lösung keine oxydierenden Wirkungen aus, wohl aber beim Schmelzen, oder in Mischung mit brennbaren Stoffen beim Entzünden (Blitzpulver — Zündhölzchen).

Überchlorsäure $HClO_4$ ist sehr flüchtig, siedet unter 100°, entzündet Holz und Papier, ist explosiv und zersetzlich. Sie bildet mit H_2O eine krystallisierbare Verbindung $HClO_4 + H_2O$. Die Salze: Hyperchlorate sind sehr beständig.

Chlorige Säure $HClO_2$ ist nur in Salzen bekannt. $AgClO_2$ und $Pb(ClO_2)_2$ sind sehr schwer löslich.

Chlordioxyd ClO_2 erhält man durch Erhitzen von $KClO_3$ mit Oxalsäure nach dem Abkühlen als rothes, explosives Öl. Mit Wasser gibt es kein saures Hydrat, mit wässerigen Alkalilösungen gibt es Chlorat neben Chlorit $2KOH + 2ClO_2 = KClO_2 + KClO_3$.

Chlorschwefel (Schwefelchlorür) S_2Cl_2 rothgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, siedet bei 180°, ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel (67%) und findet daher technische Verwendung zum Vulcanisieren des Kautschuks.

Brom Br.

Das Brom bildet eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarze Flüssigkeit von sehr unangenehmen, chloridähnlichem Geruche; es verflüchtigt sehr rasch an der Luft; die Bromdämpfe greifen die Schleimhäute der Nasen, Augen heftig an. In Wasser löst es sich schwer und bildet damit gelbe bis rothe Lösungen, die im Lichte Bromwasserstoff bilden.

Bromwasser wird zur Verbesserung schleiernder Gelatineemulsionen (1 Tropfen pro 100 cm^3 Emulsion) verwendet, es wirkt sehr kräftig, leider aber wird dabei auch die Lichtempfindlichkeit der Emulsion zumeist stark herabgesetzt. Bromwasser wurde zur Ergänzung von Bromdämpfen für den Daguerrotypprocess verwendet und als Zusatz zu Collodien. Robitschek verwendet ein sehr schwaches Bromwasser zur Wiederherstellung vergilbter Matrizen; in einem solchen Bade geht die gelblichbraune Färbung des Negativs in ca. 8 Minuten zurück, dann legt man die Platte in Alkohol und trocknet sie.

Brom vereinigt sich mit den Metallen wie Chlor und bildet damit die Bromide; sie werden aber durch Chlor leicht in Chloride übergeführt. — Blei- und Silberbromid sind im Wasser unlöslich. Es wirkt auf organische Stoffe substituierend, bei Gegenwart von Feuchtigkeit ähnlich wie Chlor oxydierend, somit auch bleichend und desinficierend. Es wird zur Herstellung der photographisch wichtigen Bromide verwendet. — Brom wird aus den Brom und Brommagnesium enthaltenden Endlaugen der Carnalitindustrie durch

Digitized by Google

Einleiten von Chlor gewonnen. — Mit Wassersoff gibt Brom Bromwasserstoff HBr. Die wässrige Bromwasserstoffsäure verhält sich sehr analog der Salzsäure; sie bildet Salze, „die Bromide". Diese Säure neigt zur Gelbfärbung, da sie reducierende Eigenschaften hat.

Jod J.

Das Jod bildet grauschwarze, glänzende Blättchen, beim Erwärmen violette Dämpfe und ist leicht sublimierbar. Im Wasser löst es sich wenig, dagegen leicht, wenn gleichzeitig Jodkalium oder Jodwasserstoff vorhanden ist. — Die wässrige Lösung bildet allmählich im Lichte Jodwasserstoff. Im Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löst sich Jod leicht auf; letztere Lösungen zeigen dabei eine schön violette Färbung. — Mit Stärke bildet sich blaue Jodstärke.

Reich an Jodaten sind die Natronsalpeterlager von Chile und Peru; gewisse Meeresalgen speichern Jod auf. Es wird durch Einwirken des Chlors auf die Jodide gewonnen oder durch Reduction der Jodate mit schwefliger Säure.

Jodlösungen werden in der Photographie vielfach verwendet, z. B. eine alkoholische Jodlösung oder ein, freies Jod enthaltendes, unbrauchbar gewordenes Collodion, zum Polieren der im nassen Collodionverfahren gebrauchten Glasplatten, um damit die letzten Spuren von Verunreinigungen oder Silberabscheidungen wegzubeitzen; ferner als Zusatz zu Reproductionscollodien, damit selbe contrastreicher und klarer arbeiten, dabei leidet die Lichtempfindlichkeit.

Jodtinctur wirkt in den Entwicklern für Bromsilberplatten verschieden. Verfasser stellte diesbezüglich Versuche an, deren Resultate in der photographischen Correspondenz publiciert wurden.[1])

Der Jodzusatz zum Oxalat-Entwickler wurde zuerst von Wilde empfohlen. Nach seinen Angaben wird 1 *g* Jod in 200 cm^3 Alkohol gelöst und die Lösung mit 200 cm^3 Wasser verdünnt. In Eders Handbuch der Photographie finden sich über die Wirkung der Jodtinctur folgende Angaben: „10—20 Tropfen auf 100 cm^3 Entwickler halten die Negative klar und schaden der Empfindlichkeit weniger als Bromkalium."

Die ungleiche Wirkung der Jodtinctur in verschiedenen Entwicklern veranlasste mich, das Verhalten genannten Zusatzes eingehender zu studieren. Ich belichtete hochempfindliche Trockenplatten mittelst des Sensitometers von Warnerke und entwickelte stets 2 Platten gleichzeitig, die eine mit, die andere ohne Jodzusatz.

Im Oxalat-Entwickler ohne Jodzusatz erscheinen die ersten Nummern etwas rascher, als im 40 cm^3 Oxalat-Entwickler mit 2 cm^3 Jodtinctur; in letzterem Falle waren die Nummern bedeutend weniger gedeckt, das Negativ erschien flau, ohne dass die Empfindlichkeit gelitten hätte. Eine Verschiedenheit der Klarheit wurde nicht beobachtet.

Diese Versuche weisen darauf hin, dass die Jodtinctur dann sehr gut verwendbar sein wird, wenn die Platten harte Negative geben; der Zusatz

[1]) A. Lainer. Jod im Oxalat- und Pyro-Entwickler 1890. Jod im Hydrochinon- und Eikonogen-Entwickler.

Digitized by Google

von Jod mindert die Contraste, ohne die Empfindlichkeit zu schädigen. Die Wirkung der Jodtinctur ist also entgegengesetzt der Wirkung des Bromkaliums, welches die Contraste fördert.

Jod im Pyrogallol-Entwickler macht das Bild rascher erscheinen, hat aber bei obigen Mengenverhältnissen einen sehr geringen Einfluss auf das Endresultat.

Setzt man das Jod zuerst zur Sodalösung, statt zum gemischten Entwickler, so wirkt es sehr verzögernd, weil eben das Jod das Na_2CO_3 zersetzt. Wenn man die Jodtinctur zum gemischten Pyro-Soda-Entwickler setzt, so erhält man erst bei ungefähr der zehnfachen Menge, als beim Oxalatentwickler in Anwendung kamen, ähnliche, flaue Resultate.

Eine Lösung von Jodkalium 1 : 100 wirkt ähnlich, doch vermisste ich dabei die volle Klarheit.[1])

Während man beim Bromkalium annimmt, dass es sich im Entwickler chemisch indifferent verhalte, ist beim Jodzusatz die chemische Wirkung sehr deutlich wahrnehmbar. Jod und Jodkalium wirken auf die Silbersalze, so dass Bromsilber in Jodsilber und vielleicht auch das Silberbromür in Silberjodür überführt werden. Dass ersteres der Fall ist, zeigt sowohl die veränderte Färbung der Schichte, als auch das langsame Fixieren, wie dies auch bei jodsilberreichen Emulsionen der Fall ist. Für die Annahme der Bildung von Silberjodür kann das ähnliche Verhalten der belichteten Jodsilber-Emulsionen bei der Entwicklung angeführt werden; die Entwicklung geht nämlich sehr allmählich vor sich und es resultieren dünne, kraftlose Negative.

Jod im Hydrochinon- und Eikonogen-Entwickler. Für folgende Versuche verwendete ich eine Auflösung von 1 *g* Jod und 50 cm^3 Spiritus und verdünnte mit 50 cm^3 Wasser.

3—6 Tropfen dieser 1 proc. Jodlösung wirken als Zusatz zu 30—40 cm^3 Hydrochinon-Entwickler außerordentlich auffallend. Das Erscheinen des Bildes wird nämlich sehr beschleunigt, das Bild erscheint fast momentan in allen Details und kräftigt sich erst bei längerer Entwickelung, die Contraste werden gemildert, und bei wenig contrastreicher Beleuchtung oder flau arbeitenden Platten tritt eine Verflachung des Bildes ein. Als Zusatz zu hart arbeitenden Hydrochinon-Entwicklern bewährt sich der Zusatz von 1—3 oder 4 Tropfen obiger Jodtinctur vortrefflich und erreicht man dadurch eine sehr schöne Gradation der Halbtöne, während ein größerer Zusatz die Töne ausgleicht. Eine Verminderung der Empfindlichkeit wurde nicht beobachtet.

4 Tropfen Jodtinctur in 40 cm^3 Eikonogen-Entwickler wirken nicht sehr auffallend; mit und ohne Jodzusatz wurden 25° W bei 3 Minuten dauernder Entwicklung erreicht; der Jodzusatz erhöht die Klarheit der Platte und wirkte günstig auf die Gradation; selbst 10 Tropfen Jodlösung ergaben hier noch keine Verflachung, doch wurde die Dichte der ersten Nummer sehr merklich gemindert. Jodtinctur in geringen Mengen wirkt somit im Eikonogen-Entwickler ähnlich wie beim Hydrochinon-Entwickler, wenn auch nicht in so kräftiger Weise.

Eine Beschleunigung der Entwicklung wird bei Eikonogen durch den Jodzusatz nicht erreicht: es müsste im Gegentheile zur Erreichung großer Dichte die Entwicklung verlängert werden.

Es ist demnach im Jod- oder Jodkaliumzusatz ein sehr wertvolles Mittel gegeben, um während der Entwicklung mit Oxalat, Eikonogen oder Pyrogallol auf den Charakter des Negativs einwirken zu können. Während man Bromkaliumlösung 1 : 10 benützt, um eine größere Dichte oder mehr Contraste zu erzielen, erreicht man mit dem Jodzusatz das Gegentheil, und zwar in ver-

[1]) Letztere Beobachtung machten auch Carey Lea, Szekely, Eder.

Digitized by Google

schiedenem Grade, je nach der Quantität des Zusatzes, und zwar, was sehr wichtig ist, ohne der Empfindlichkeit der Platte zu schaden.

Es kann somit die zielbewusste Anwendung der Jodtinctur, resp. des Jodkaliums sowohl bei Momentaufnahmen, sowie bei Landschafts- und auch bei Porträtaufnahmen bei obigen Entwicklern bestens empfohlen werden.

Jod bildet mit Wasserstoff die **Jodwasserstoffsäure** HJ, deren wässrige Lösung, besonders in concentrierter Lösung eine geringe Beständigkeit besitzt; sie besitzt eine starke Reductionskraft und wird zu dem Zwecke in der organischen Chemie vielfach verwendet. Ihre Salze, die Jodide, sind photographisch vielfach in Verwendung.

Mit Jodwasserstoff gefüllte Kugeln scheiden an der belichteten Seite allmählich Jod aus: $HJ = H + J$. Jodsalze, wie reines Jodkalium, Jodnatrium, Jodcalcium, Jodzink werden nach Berridge durch Licht nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Cellulose, wonach sich Jod ausscheidet.

Das Jod bildet Oxyde und Säuren, z. B. die Jodsäure $H_2J_2O_6$, welche farblose Krystalle bildet. Ihre Salze die Jodate: z. B. $2KClO_3 + J_2 = K_2J_2O_6 + Cl_2$, Kaliumjodid bildet sich auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Jodkalium in wässeriger Lösung. Baryumjodat verwandelt sich beim Erhitzen in sehr beständiges Perjodat: $5BaJ_2O_6 + Ba_5(JO_6)_2 + 8J + 9O_2$.

Analytische Reactionen: Versetzt man Chloride, Bromide und Jodide mit conc. Schwefelsäure, so entwickelt sich unter Aufschäumen farbloses HCl, ferner HBr durch Br gelb gefärbt und mit SO_2 vermengt, schließlich entsteht freies Jod neben SO_2, S und H_2S. — Die Silbersalze AgCl, AgBr, AgJ sind unlöslich im Wasser und Salpetersäure, löslich in unterschwefligsaurem Natrium; AgCl ist im verdünnten Ammoniak leicht löslich, AgBr ist in conc. NH_3 schwer löslich, AgJ unlöslich. — Erhitzt man die Lösungen KCl, KBr, KJ mit einem großen Überschuss von Eisenammoniakalaun, so geht zuerst nur Jod über, destilliert man dann mit Kaliumpermanganat weiter, so geht alles Brom über; aus dem Rückstande kann nach dem Ansäuern mit HNO_3 das Cl durch Silbernitrat gefällt werden.

Versetzt man eine Probe eines Stoffes mit Salzsäure und bläut das entweichende Gas Jodkalium-Kleisterpapier blau, so können HClO, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3, HNO_2, HNO_3, H_2CrO_4, H_2MnO_4, $HMnO_4$ vorhanden sein. Hypochlorite und Hypobromite fällen aus gelösten Manganosalzen braune Niederschläge. Schweflige Säure scheidet zuerst aus Bromaten Brom, aus Jodaten Jod aus; bei Chloraten bleibt die Flüssigkeit farblos, bei weiterem Zusatz von schwefliger Säure entstehen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, welche mit Silbernitrat gefällt werden.

Sind Chloride, Bromide, Jodide neben Sulfiden und von Cyan abgeleitete Säuren vorhanden, so versetzt man die Lösung mit Cadmiumnitrat und Ammoniumacetat, wodurch der Schwefel der Sulfide, sowie die Cyanverbindungen an Cadmium gebunden, abgeschieden werden, worauf die Halogene durch Silbernitrat gefällt werden können.

Fluor.

Fluor ist das reactionsfähigste Ametall, es verbindet sich mit allen Elementen, nur Sauerstoff, Gold und Platin widerstehen der Einwirkung des Fluors. Es ist ein grünlichgelbes Gas von stechendem

Digitized by Google

Geruche. Es bildet mit Wasserstoff **Fluorwasserstoff** HFl. Letzteres wird erhalten durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf pulverisierten Flusspat. Es bildet stechend sauer riechende, schädlich wirkende Dämpfe, welche sich durch Abkühlung leicht verdichten lassen. Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure in allen Verhältnissen mischbar.

Neben der reinen Säure findet sich solche für technische Zwecke im Handel; die Flussäure ist häufig stark arsen-, silicium-, fluorwasserstoff- und schwefelsäurehaltig. Wichtig ist ihre Eigenschaft, Kieselerde und Glas aufzulösen. Sie wird daher in Flaschen von Hartparaffin oder Guttapercha aufbewahrt.

Ihre Salze heißen Fluoride, das Fluorsilber ist im Gegensatz zu ClAg, BrAg, JAg im Wasser leicht löslich; ebenso sind die Haloidsalze des Calcium sehr leicht löslich, sogar zerfließlich, während $CaFl_2$ ganz unlöslich ist. — Eine Sauerstoffverbindung des Fluors konnte bisher nicht dargestellt werden.

Das Mattätzen des Glases. Bis jetzt wurden zu den verschiedenen Recepten für Mattätzungen für Glas gewöhnlich Fluorkalium oder Fluorammonium verwendet, wobei zur wässrigen Lösung Zusätze von Kalium- oder Ammoniumsulfat, Salzsäure, Essigsäure und Flussäure anempfohlen wurden. Nach neueren Angaben stellt man Mattsäuren ohne Zuhilfenahme der meist theuren Fluorsalze durch theilweise Neutralisation der Flussäure mit Soda und Pottasche her und theile ich im Folgenden zwei derartige Recepte mit.

a) 10 *g* Soda werden in 20 *g* Wasser; 10 *g* kohlensaures Kalium ebenfalls in 20 *g* Wasser warm gelöst, hierauf werden die Lösungen gemischt und mit concentrierter Flussäure versetzt; zu dieser Mischung kommen noch 10 *g* Kaliumsulfat gelöst in 10 *g* Wasser; ein kleiner Zusatz von Salzsäure gibt dem Matt ein schönes Korn.

b) 4 cm^3 Wasser, $1^1/_3$ *g* Kaliumcarbonat pur., $^1/_2$ cm^3 Flusssäure, verdünnt, $^1/_2$ cm^3 Salzsäure, $^1/_2$ cm^3 Kaliumsulfat werden gemengt. Diese Mischung wird nun mit concentrierter Flussäure und Kaliumcarbonat oder auch Soda versetzt, bis eine entsprechende Mattierung erzielt wird.

Diese beiden Recepte zur Herstellung von Mattätzflüssigkeiten sind weniger einfach als die Methode, nach welcher Herr Fachlehrer Kampmann[1]) in Wien die Mattätzflüssigkeit herstellt.

In ein hölzernes Gefäß mit asphaltierten Metallreifen wird, bis etwa $^1/_5$ des Volumens, höchst concentrierte Fluorwasserstoffsäure gegossen und dieselbe durch partienweises Eintragen von Krystallsoda theilweise neutralisiert; nach den ersten Zusätzen der Soda muss selbige im pulverisierten Zustande beigemischt werden; gleichzeitig wird mit einem Glasstreifen oder Holzstabe umgerührt; wenn

[1]) Kampmann, Decorierung des Flachgases u. s. w., Verlag bei Knapp in Halle.

Digitized by Google

die Mischung dick wird und am Stabe wie geschlagener Schnee hängen bleibt, dann ist der Neutralisationsprocess zu beenden. Die Reaction der weißen, schaumigen Masse ist noch immer stark sauer. Da bei diesem Vorgange starke Kohlendioxydabscheidungen stattfinden und Dämpfe der Flussäure mit entweichen, so empfiehlt es sich, im Freien zu operieren.

Diese nun aus Fluornatrium und freier Flussäure bestehende Masse wird in einem Kübel mit dem fünf bis sechsfachen Volumen Wasser oder selbst mit dem acht bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, je nach der Concentration der verwendeten Flusssäure. Nun wird eine Probeplatte geätzt, um den Grad der nöthigen Verdünnung beurtheilen zu können. Nach zweistündiger Einwirkung der Mattsäure soll die Mattierung dicht, gleichmäßig und im trockenen Zustande schön weiß sein.

Ist die Säure zu stark, so erscheint die matte Fläche rauh, zerfressen, ungleich dicht, grobkörnig und wie mit Krystallen bedeckt; im entgegengesetzten Falle, bei zu schwacher Säure, erhält man wohl eine gleichartige Mattierung, aber sie ist durchscheinend.

Eine zu starke Säure wird einfach verdünnt, während bei schwachen Säuren ein neuer Zusatz von concentrierter und mit Soda versetzter Flussäure nothwendig ist. Nach letzterer Methode können auch schon stark gebrauchte unwirksame Mattsäuren wieder regeneriert werden.

Um nun jenen, welche nicht im Großen arbeiten, sondern nur für den eigenen Bedarf Mattätzungen vornehmen, oder für Anfänger das probeweise Vorgehen beim Ansetzen der Ätze zu ersparen, führte ich in Gemeinschaft mit Herrn Kampmann mehrere Versuche aus, um eine einfache, möglichst sichere Methode der Darstellung der Mattätze zu erreichen, welche ein Abstimmen der Ätzlösung möglichst zu umgehen sucht, so dass man sogleich mit der erhaltenen Flüssigkeit eine gute Mattierung erhalten kann.

Um bezüglich der käuflichen Flussäure einen Anhaltspunkt zu bekommen, war es wünschenswert, die Dichte derselben zu bestimmen. Zu dem Zwecke ließen wir in einem Glaskolben von etwa 260 cm^3 Inhalt etwas Paraffin zerfließen und bedeckten die innere Wandung des Kolbens mit einer ziemlich dicken Schichte dieses Stoffes, so dass derselbe nach dem Erkalten, was durch Aufließen kalten Wassers beschleunigt wurde, möglichst gleichmäßig weiß erscheint und alle Glasstellen vollständig gedeckt sind. Hierauf wurde bis zu einer bestimmten Marke am Halse des Kolbens derselbe mit destilliertem Wasser gefüllt und bei 150° C. das Gewicht des Wassers in dem tarierten Kolben bestimmt. Hierauf wurde das Wasser ausgeleert und einigemale mit käuflicher, concentrierter Flussäure ausgespült, schließlich mit derselben bis oben zur Marke gefüllt und bei derselben Temperatur von 15° (Zimmertemperatur) die Flussäure gewogen.

Digitized by Google

240 cm^3 Flussäure ergaben das Gewicht von 302 g. Dividiert man das Gewicht der Flussäure durch das Gewicht des gleichen Volumen Wassers, so ergibt sich eine Dichte der Flussäure von 1·2583.

Versetzt man nun 240 cm^3 obiger Flussäure von der Dichte 1·2583 mit 600 g pulverisierter Krystallsoda, so erhält man eine Mattätzflüssigkeit, welche noch mit 1000 cm^3 Wasser zu verdünnen ist. Das Gesammtvolumen wird etwa 1600 cm^3 betragen. Diese so verdünnte Lösung dient zum Mattätzen des Glases. Nach längerem Stehen wird sich ein Bodensatz bilden und über demselben eine klare, wässrige Lösung.

Bevor man zum Ätzen eines Glases übergeht, wird dasselbe vollständig gereinigt, hierauf mit einem Wachsrande[1]) versehen und mit gewöhnlicher Flussäure (1:10) während einiger Minuten vorgeätzt, um eine höchst reine Glasfläche zu erhalten. Hierauf gießt man die Säure in eine eigene kleinere Flasche aus Kautschuk zurück, wäscht mit Wasser und überwischt dann die Platte mit einem reinen, weichen Schwamm, bis die Fläche nur mehr wenig feucht ist.

Der Brei der Mattsäure wird aufgerührt und die Masse 0·5 bis 1 cm hoch auf die Glastafel gegossen. Mit obiger Mischung erhält man schon nach einer Stunde eine normale schöne Mattierung. Wenn die Mattsäure älter oder öfters gebraucht ist, kann sie länger auf der Platte zur Einwirkung gebracht werden.

Jetzt wird die Mattsäure in den Kübel zurückgegossen und das Glas mit Wasser abgespült. Sodann lässt man das Wasser so lange auf der Platte stehen, bis sich mit dem Finger oder mit einer Bürste eine auf der Oberfläche des Glases gebildete Haut (Silicate) entfernen lässt, dann spült man wieder mit Wasser ab und trocknet.

Diese Mattsäure ist keine sog. Schnellmattsäure, denn Schnellmattsäuren ätzen schon in 5 bis 10 Minuten, jedoch ist das erlangte Matt sehr dünn und undicht. Man kann das nach der beschriebenen Methode erreichte kräftige Matt durch Abätzen mit Flussäure auf jeden gewünschten Grad der Transparenz bringen.

Zum Gebrauche ist, wie schon erwähnt, die Normalmattsäure aufzurühren und sodann die trübe Lösung in Verwendung zu ziehen. Sie ergab nach Einwirkung einer Stunde ein normales dichtes Matt. Die klare Lösung allein ergab nach Einwirkung von zwei Stunden ebenfalls ein gutes Matt; jedoch verliert diese klare Lösung nach wiederholtem Gebrauche ihre Kraft. Verwendet man nur den dicken Brei, ohne denselben in der Lösung aufzurühren, so erhält man nach einer Stunde auch ein kräftiges Matt. Lässt man die Mattsäure nur eine halbe Stunde einwirken, so erhält man nicht etwa

[1]) Der Wachsrand wird durch Zusammenkneten von gelbem Wachs mit Unschlitt, Colophonium und Asphaltpulver u. s. w. hergestellt.

Digitized by Google

ein dünnes Matt, sondern das Korn erscheint ungeschlossen, und die Glasplatte zeigt keine eigentliche Mattierung.

Wer die Glasätzerei in ihrem ganzen Umfange eingehend studieren will, der findet in dem vom Herrn Fachlehrer C. Kampmann herausgegebenen Werkchen über „Decorierung des Flachgases" Methoden eingehend beschrieben, wie sie in den vom Verfasser bei verschiedenen Wiener Firmen eingerichteten Ätzereien im Gebrauche stehen.

4. Phosphorgruppe: P, As, Sb.

Phosphor.

Der Phosphor ist ein nahezu farbloser bis gelblicher, knoblauchähnlich riechender Körper, welcher unter Wasser aufbewahrt wird, da er sich an der Luft oxydiert. Er ist giftig und löslich im Schwefelkohlenstoff.

Wenn man mit Phosphor an der Mauer schreibt, so leuchtet die Schrift im Dunkeln infolge der Oxydation des Phosphors. An der Luft erwärmt, entzündet er sich schon bei etwa 60° und verbrennt zu Phosphorpentoxyd P_2O_5, welch letzteres eine weiße, flockige Masse darstellt, die außerordentlich hygroskopisch ist. Der Phosphor wird aus gebrannten, thierischen Knochen dargestellt.

Dem Lichte ausgesetzt, überzieht sich der Phosphor mit einer gelben und später roth werdenden Schichte, dem rothen Phosphor; diese allotrope Modification des Phosphors entsteht auch beim Erhitzen des Phosphors in einem sauerstoffreien Raum bei 250° C.

Der rothe Phosphor ist geruchlos, entzündet sich nicht beim Reiben, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und nicht giftig. — Der gewöhnliche Phosphor findet in der Zündhölzchenfabrication ausgedehnte Verwendung; der rothe Phosphor zu der Herstellung der Reibfläche für schwedische Zündhölzchen, welche Kaliumchlorat und Schwefelantimon nebst Bindemitteln enthalten.

Phosphorsäure H_3PO_4 hat im concentrierten Zustande Syrupconsistenz, mischt sich leicht mit Wasser, bildet damit eine klare, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche wenig ätzend wirkt und auch nicht giftig ist. Sie ist eine viel schwächere Säure als Schwefelsäure oder Salpetersäure. Sie entsteht durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure.

Spec. Gewichte verdünnter Phosphorsäure bei 15°:

Spec. Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Procent	Spec. Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Procent	Spec. Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Procent
1·887	100	1·393	55	1·189	30
1·767	90	1·349	50	1·153	25
1·648	80	1·306	45	1·120	20
1·537	70	1·625	40	1·087	15
1·440	60	1·226	35	1·057	10

Digitized by Google

Die syrupdicke Lösung gibt auch Krystalle. Die Phosphorsäure H_3PO_4 fällt Albumin nicht und gibt mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag, mit $AgNO_3$ erhält man einen gelben Niederschlag von Ag_3PO_4. Sie bildet drei Reihen von Salzen, z. B. NaH_2PO_4 Mononatriumphosphat, Na_2HPO_4, Dinatriumphosphat, Na_3PO_4 Trinatriumphosphat.

Die tertiären Alkalisalze reagiren stark alkalisch auf Lackmus, die einfach sauren Salze reagieren auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtalëin neutral; die zweifach sauren Salze reagieren auf Methylorange neutral; auf Phenolphtalëin sauer.

In der Glühhitze werden die tert. Phosphate nicht verändert, die anderen unter Wasserabgabe in Pyro- resp. Metaphosphate verwandelt.

Die Pyrophosphate werden durch Säuren oder Schmelzen mit Alkali in Orthophosphate verwandelt.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Orthophosphorsäure ist das molybänsaure Ammoniak, welches damit beim Erwärmen einen gelben, pulverigen Niederschlag gibt.

Beim Abdampfen und Erhitzen geht sie in Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ über, welche mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag gibt, und diese verwandelt sich beim Glühen in Metaphosphorsäure HPO_3, welche glasartig aussieht; sie ist im reinen Zustande zerfließlich, zumeist ist sie mit Natron, Kalk oder Magnesia verunreinigt. Die Metaphosphorsäure fällt Chlorbaryum und gibt mit Albumin einen flockigen Niederschlag; beim langen Stehen oder Kochen verwandelt sie sich in die dreibasische Phosphorsäure.

Die dreibasische Phosphorsäure H_3PO_4 findet in der Photographie mehrfach Anwendung; besonders bewährt sie sich infolge ihrer, das Papier wenig beeinflussenden Eigenschaften zur Platintonung von Mattpapieren, insbesonders der Matt-Celloidinpapiere; man verwendet sie zu dem Zwecke statt Salpetersäure, welch letztere die Präparationen des Papiers zu stark angreift und zu gelben Lichtern Veranlassung gibt. — Auch im Anilindruck wurde die Phosphorsäure mit Erfolg verwendet. Im Pyrogallus-Entwickler erzeugt sie braune Negative. — In der Photolithographie dient sie infolge ihrer geringen aber gleichmäßigen Wirkung als Ätzmittel für den Überdruck, die Federarbeit und Kreidearbeit auf Kalksinterplatten etc. Phosphate finden als Zusatz zu Goldbädern Verwendung, ferner in der Platinotypie.

Phosphorige Säure H_3PO_3. Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, die auch in Krystallen erhalten werden kann. Sie ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel. Sie ist zweibasisch, da nur 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzbar sind:

$$H_2hPO_3 = \begin{matrix} H-V \\ O= \end{matrix} P=(OH)_2.$$

Unterphosphorige Säure $H_3PO_2 = Hh_2PO_2$ bildet eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit. Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welches aus vielen Salzen das Metall ausscheidet. H bedeutet den durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff, „h" ist nicht durch Metalle ersetzbar, demnach ist die unterphosphorige Säure einbasisch, und die phosphorige Säure zweibasisch.

Der Phosphor gibt ein sehr giftiges Phosphorwasserstoffgas PH_3 und flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff P_2H_4, Phosphorchlorür PCl_3, Phosphorchlorid PCl_5, Phosphoroxydchlorid $POCl_3$ etc.

Digitized by Google

Arsen.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, Metallglanz, ist spröde, sublimierbar (Arsenspiegel), der Dampf hat knoblauchähnlichen Geruch. Es ist sehr giftig.

Es existiert eine amorphe graue und amorphe schwarze Modification. Arsen oxydiert an der Luft und verbrennt beim Erhitzen zu Arsenhexoxyd As_4O_6 Giftmehl. Letzteres findet Verwendung in der Glasfabrication, zur Bereitung des Schweinfurter-Grüns, in der Kattundruckerei, als Conservationsmittel für ausgestopfte Thiere etc. (Gegengifte bei Arsenvergiftungen sind Eisenhydroxyd und Magnesia). In wässeriger Lösung gibt As_4O_6 arsenige Säure H_3AsO_3. Arsenpentoxyd As_2O_5 gibt mit H_2O die Arsensäure H_3AsO_4, Arsenwasserstoff AsH_3 ist ein außerordentliches Gift. Rothes Schwefelarsen oder Realgar AsS, Arsentrisulfid oder Auripigment As_2S_3 hat citronengelbe Farbe. Arsenpentasulfid As_2S_5 hellcitronengelb, entsteht durch Fällen von schwach-salzsauren Lösungen der Arsensäure oder arsensauren Salzen in der Wärme mit H_2S; das Arsen in verdünnter Kalilauge erleidet im rothen Lichte eine merklichere Oxydation, als im violetten oder grünen Lichte und im Dunkeln, ähnlich verhält sich arsenige Säure.[1])

Antimon.

Das Antimon (Stibium Sb) wird aus dem Grauspießglanz gewonnen. Der metallische Charakter äußert sich beim Antimon noch mehr, als beim Arsen; es ist seinem äußeren Erscheinen nach ein Metall von bläulichweißer Farbe und starkem Glanze; es ist sehr spröde und lässt sich leicht pulverisieren. Es wird zur Legierung weicher Metalle verwendet, um ihnen mehr Festigkeit zu geben. Letternmaterial besteht aus 60% Blei, 25% Antimon und 15% Zinn.

Durch Verbrennen des Antimons an der Luft erhält man das Antimonhexoxyd Sb_4O_6 als weiße Dämpfe, beim Erhitzen wird es gelb, nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in Antimondioxyd SbO_2. Das Oxyd bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Antimonpentoxyd Sb_2O_5 erhält man durch Erhitzen des Antimons mit Salpetersäure; es bildet ein blasscitronengelbes Pulver; schwer löslich in Säuren; mit Alkalicarbonaten geschmolzen gibt es Antimoniate, durch Fällen derselben mit HNO_3 erhält man Antimonsäure H_3SbO_4 als weißen Niederschlag, durch Wasserabspaltung geht sie in Metantimonsäure $HSbO_3$ über. Es existiert ferner eine Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$, welche ein in kaltem Wasser fast unlösliches Natronsalz gibt: $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$. Antimonwasserstoff SbH_3. — Antimonchlorür $SbCl_3$ entsteht beim Erhitzen von Grauspießglanz mit Salzsäure; durch Wasser wird es in Hexoxyd und Salzsäure gespalten, wobei verschiedene Oxychloride (Algarothpulver) als Zwischenproducte auftreten. Antimonchlorür bildet Krystalle, hat ätzende Eigenschaften, zieht H_2O aus der Luft an und geht in eine butterartige Masse über. Antimonchlorid $SbCl_5$ ist eine rauchende Flüssigkeit, geht leicht unter Chlorabspaltung in Antimontrichlorid über und wird daher in der org. Chemie als Chlorübertrager verwendet. Antimontrisulfid Sb_2S_3 (Grauspießglanz) wird durch Fällen einer Lösung von Antimontrichlorid als rother Niederschlag erhalten. Antimonpentasulfid Sb_2S_5 oder Goldschwefel ist orangegelb, es wird durch Zersetzung des Schlippe'schen Salzes mittelst Säuren erhalten.

Das **Natriumsulfantimoniat** Na_3SbS_4 (Schlippe'sches Salz genannt) wird durch Kochen von gepulvertem Sb_2S_3 mit Schwefel

[1]) Photochemie des Arsen's Phot. Arch. 1894, S. 149.

Digitized by Google

und Natronlauge erhalten. Beim Concentrieren krystallisiert es in großen, gelben Krystallen, welche 9 Molecule H_2O enthalten und sich an der Luft mit einer braunen Schichte von Sb_2S_5 überziehen, daher es in gutschließenden Gefäßen aufbewahrt werden muss. Es wird das Schlippe'sche Salz (10 Theile in 100 H_2O und 5 Theile NH_3) zur Verstärkung von Negativen verwendet, welche dabei roth bis rothbraun werden. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung des Schlippe'schen Salzes ist für Silberbäder gefährlich. Die Lösung des Salzes trübt sich nach kurzer Zeit an der Luft; durch den Zusatz von Ammoniak bleibt es einige Tage klar. Obige Lösung wurde auch zur Wiederverstärkung verblichener, mit Quecksilber verstärkter Negative empfohlen, letztere werden gelbroth und sind dann beständig.

5. Kohlenstoffgruppe: B, C, Si, Ge.

Die Elemente dieser Gruppe sind starre, sehr schwerflüssige Grundstoffe.

Bor.

Das Bor bildet rothe, gelbe bis farblose Krystalle von hohem Lichtbrechungsvermögen und großer Härte. Es kommt in der Natur in Form von Borsäure und von Boraten in vulcanischen Gegenden und in Kalisalzlaugen vor.

Borsäure H_3BO_3 bildet weiße, schuppige Krystalle, wovon sich 1 *g* in 26 cm^3 Wasser löst. Lackmus wird davon schwach geröthet, Curcuma wird gebräunt, wodurch eine Verwechslung mit Laugen eintreten könnte; jedoch wird das Carcumapapier beim Trocknen in mäßiger Wärme roth gefärbt; eine weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme. Sie wirkt antiseptisch und ist giftig. Sie wird als Zusatz zu gemischten Ton- und Fixierbädern empfohlen. Die Borsäure wurde als Zusatz zum Eisen-Entwickler für Collodion-Negative verwendet und zur Herstellung von positiven Glasbildern, um denselben einen weichen Ton und weiche Modulation zu geben.

Beim Erhitzen verliert die Borsäure H_2O und geht in die Metaborsäure HBO_2 über. — Die meisten Borsalze leiten sich von der Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ ab.

Die Borate werden infolge ihrer schwach alkalischen Wirkung als Zusatz zu Goldbädern empfohlen, um die dreiwertige Verbindung in eine einwertige überzuführen; eine wichtige Anwendung finden sie in der Photokeramik, da sie leicht schmelzen und das Schmelzen anderer Körper befördern. Boratgläser werden in der Jenenser Glasschmelzerei für optische Zwecke (Linsen) erzeugt.

Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff findet sich in der Natur als Diamant und Graphit (Wasserblei oder Reißblei) und ist der wesentliche Bestand-

Digitized by Google

theil des Torfs, der Braunkohle, Steinkohle und des Anthracits. Mit Sauerstoff verbunden macht er mit den Metallen der alkalischen Erden die Hauptmasse der Gebirge aus. In der Atmosphäre sind einer Berechnung nach über 650 Billionen Kilogramm Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd vertheilt, eine Menge, welche mehr beträgt als das Gewicht aller Pflanzen und der bekannten Braun- und Steinkohlenablagerungen auf dem ganzen Erdkörper.[1]) Diamant, Graphit und organische Kohle sind geruchlos, nicht schmelzbar, bei Luftabschluss feuerbeständig und in allen Lösungsmitteln unauflöslich; bei Luftzutritt verbrennen sie zu CO_2.

Der **Graphit** bildet eine grauschwarze, glänzende, grauabfärbende, sehr weiche Masse, welche zu Bleistiften verwendet wird. Alle natürlich vorkommenden Graphite enthalten 5—15% Asche. Infolge seiner Unschmelzbarkeit stellt man aus Graphit und Thon feuerfeste Schmelztiegel her. Er leitet Wärme und Elektricität gut und wird daher in der Photogalvanographie zum Leitendmachen (Graphitieren) der Gelatinereliefmasse verwendet.

Da der Graphit weder von Alkalien, noch von Säuren angegriffen wird, so eignet er sich zum Einstauben der letzten Scharfätzungen (Zinkätzung), indem er der weichen Farbe mehr Härte und Widerstandsfähigkeit verleiht und durch Wärme nicht weich wird. Man verwendet zu diesem Zwecke nur geschlämmten Graphit, damit er sandfrei ist und die Zinkplatten nicht verkratzt.

Amorphe Kohle wird durch Verkohlung organischer, wasserstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen erhalten. Bei sehr hoher Temperatur scheidet sich der Kohlenstoff nicht amorph, sondern als Graphit aus (Hochofengraphit). Bei der unvollständigen Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen verbindet sich zunächst der Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff der Luft, während der Kohlenstoff in Gestalt feiner zarter Flocken, welche man als **Ruß** bezeichnet, abgeschieden wird. Die Unveränderlichkeit dieses feinen Kohlenstaubes bei der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, des Wassers, der Säuren und Alkalien bedingt, dass der Ruß eine vielseitige Anwendung zur Bereitung der Druckerschwärze, Tusche, Anstriche, Firnisse etc. findet.

Zur Bereitung des Rußes eignen sich besonders Materialien, welche schon einen möglichst hohen Gehalt an Kohlenstoff besitzen und wenig Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Aschenbestandtheile enthalten, so besonders Backkohle, Harze und Theere, oder die aus letzterem gewonnenen Öle und Pechsorten.

Die Rußbereitung wurde früher und auch heute noch an manchen Orten aus Kienholz (Kienruß) durchgeführt; wobei der Rauch verkohlender, terpentinhaltiger Hölzer in Kammern geleitet wird, wodurch schon eine Sortierung in verschieden feine Rußmassen

[1]) Ein Mensch von 70 *kg* Gewicht enthält in Form von Verbindungen 12 *kg* Kohlenstoff.

Digitized by Google

stattfindet. Um den Ruß von empyreumatischen Stoffen zu befreien, wird er in Eisenblechkapseln fest eingestampft, letztere mit einem gut schließenden Deckel verschlossen und in gusseisernen Cylindern erhitzt. Der so ausgeglühte (calcinierte, gebrannte) Ruß (noir de fumée calciné; burns black) dient besonders für lithographische Arbeiten. Er dient ferner zur Herstellung der Kohlenbilder und gibt eine deckende Farbe, wenn man ihn mit Gummi und Spiritus oder mit Honig anreibt. Mit Firnis vermischt, dient er den Optikern zum Schwärzen der inneren Metalltheile optischer Instrumente.

Der sogenannte Lampenruß wird erhalten, wenn man einen concaven, kalten Gegenstand, z. B. einen eisernen Löffel in die Flamme brennenden Terpentinöls hält, wo er sich dann mit feinem Ruß beschlägt.

Weinrebenschwarz wird durch Verbrennen der im Frühjahr abgeschnittenen Weinreben, Frankfurterschwarz durch Verbrennen der Weintreber und das sog. spanische Schwarz durch Verkohlen der Korkabschnitzel gewonnen. Schwarzer Tusch (chinesischer Tusch) wird bereitet, indem man Kampfer bei schwachem Luftzutritt verbrennt, den ausgeschiedenen, höchst fein vertheilten Kohlenstoff sammelt und mit einem Bindemittel und etwas Moschus versetzt und in Stängelchen formt. Nicht zu verwechseln damit sind die sog. chemischen (autographische) Tusche[1]), welche gewöhnlich aus Harzen, Seife, Talg, Wachs und feinstem Lampen- oder Kienruß bestehen; die chemische, autographische oder lithographische Kreide ist ähnlich zusammengesetzt.

Die gewöhnliche Druckfarbe besteht aus 1 Gewichtstheil Ruß und 15 Theilen Firnis; sie dient als Grundlage vieler anderer Farben, z. B. der Überdruckfarbe, der Wachsfarbe etc. Kreidefarbe besteht aus feinstem in Leinölfirnis geriebenen Lampenruß, während die Tonfarben und die bunten Farben, wie sie im Lichtdruck verwendet werden, aus gewissen Lackarten und Erden etc. in Leinölfirnis abgerieben, bestehen.

Außer genannten Rußarten gehören zu den amorphen Kohlen die Gaskohle, welche die Elektricität sehr gut leitet und daher zu galvanischen Batterien verwendet wird, der Coaks, welcher sich in seinen Eigenschaften dem Graphit nähert. Sie sind ziemlich gute Wärme- und Elektricitätsleiter. Die Holzkohle, welche sich durch die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in hohem Grade zu absorbieren, auszeichnet, wirkt auch fäulniswidrig und wird zur Conservierung des Fleisches, des Trinkwassers etc. verwendet; die Thierkohle (Knochenkohle, Blutkohle), besitzt die Fähigkeit, Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen.

Der Kohlenstoff bildet mit Wasserstoff eine unbegrenzte Menge von Verbindungen, in welche auch alle anderen Elemente, namentlich Sauerstoff

[1]) Chemische Tusche von Angerer, Lemercier, Klimsch etc.

Digitized by Google

und Stickstoff eintreten können. Die Kohlenstoffverbindungen werden gesondert abgehandelt und bilden den Inhalt der organischen Chemie. Es werden hier nur die einfachsten Kohlenstoffverbindungen angeführt.

Methan oder Grubengas CH_4 ist ein farb- und geruchloses Gas, welches angezündet mit schwachleuchtender Flamme brennt; mit Luft gemengt, ist es explosiv und bildet die sog. schlagenden Wetter der Kohlengruben. Es bildet sich bei der Fäulnis, bei trockener Destillation org. Stoffe (im Leuchtgas). Wird dargestellt mittelst Aluminiumcarbid $C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$.

Äthan oder Äthylwasserstoff C_2H_6 ist ein farbloses Gas, welches angezündet mit schwach leuchtender Flamme brennt; es ist im Rohpetroleum gelöst.

Äthylen oder ölbildendes Gas C_2H_4 bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohle und Kohlenstoffverbindungen und ist daher im Leuchtgas enthalten; es ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche; brennt mit hell leuchtender Flamme.

Acetylen C_2H_2 bildet sich bei der Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen; es gibt dem Leuchtgas den ihm eigenen, penetranten Geruch. Es wird durch Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser dargestellt $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

CH_3Cl; CH_2Cl_2; $CHCl_3$ (Chloroform); CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff. Diese Verbindungen entstehen durch die Einwirkung von Chlor auf Methan CH_4, indem ein Atom H nach dem anderen durch Cl ersetzt wird. Man nennt einen derartigen Einwirkungsprocess Substitution und die Producte Substitutionsproducte.[1])

Kohlendioxyd CO_2 findet sich als Gas in der Luft (0·04 Volumen %), entströmt an manchen Stellen der Erde (z. B. Hundsgrotte in Neapel); im Erdinnern wird es in Berührung mit Wasser, von diesem in großen Mengen absorbiert; das Wasser enthält dann Kohlensäure ($H_2O + CO_2 = H_2CO_3$). Geringe Mengen Kohlensäure H_2CO_3 enthält jedes Quellwasser.

In Verbindung mit Calcium bildet die Kohlensäure den Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit. Kohlendioxyd entsteht bei der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs, bei den Fäulnis-, Verwesungs- und Gährungsvorgängen, bei der Athmung. Beim Verbrennen von Kohle bei ungenügender Luftzufuhr, entsteht Kohlenoxyd CO, das ist ein farb- und geruchloses Gas, welches eingeathmet sehr giftig wirkt; Luft wirkt giftig, wenn sie 0·05% CO enthält.

Man erhält Kohlendioxyd CO_2 bei der Zersetzung der Salze der Kohlensäure, der Carbonate mit Säuren oder durch Glühen

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = H_2O + CO_2 + Na_2SO_4.$$

Kohlendioxyd ist farblos, von prickelndem Geruch und säuerlichem Geschmack. Bei 0° und 36 Atmosphären Druck wird es flüssig. Das flüssige Kohlendioxyd ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei freiem Ausfließen zu festem Kohlendioxyd gefriert. Letzteres bildet eine weiße, schneeähnliche Masse, welche mit Äther eine der wirksamsten Kältemischungen gibt.

Kohlendioxyd wird in der Glühhitze durch Zink reduciert: $Zn + CO_2 = ZnO + CO$. Die grünen Theile der Pflanzen reducieren das CO_2 unter Mithilfe des Sonnenlichtes, wobei Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entstehen, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers dienen.

[1]) Diese Verbindungen werden im II. Th. I. Abth. genau beschrieben.

Digitized by Google

Die Carbonate der Alkalien, die Dicarbonate der Alkalien und der Erdalkalien sind im Wasser löslich und zeigen alkalische Reaction; alle anderen Metalle geben unlösliche Carbonate.

Kohlendisulfid oder **Schwefelkohlenstoff** CS_2 entsteht, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Er ist sehr flüchtig. Im Stickstoffoxydgas verbrennen dessen Dämpfe mit helleuchtender, weißer Flamme. Schwefelkohlenstoff-Stickstoffoxydlicht wurde in der photographischen Praxis verwendet, da es große Intensität besitzt. Im Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich, mit Alkohol und Äther mischt er sich in jedem Verhältnisse. Er löst Jod mit violettrother Farbe und dient als Lösungsmittel für S, P, Kautschuk und fette Öle.

Cyanverbindungen. Erhitzt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Kaliumhydroxyd KOH, so erhält man CNK Cyankalium, und bei Gegenwart von Eisen das sog. gelbe Blutlaugensalz $K_4(CN)_6Fe$.

Diese beiden Verbindungen bilden den Ausgangspunkt für die Cyanverbindungen. Alle Cyanverbindungen enthalten die Gruppe

$$-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N},$$

welche Cyan genannt wird. Diese Gruppe $CN = Cy$ ist in ihrem chemischen Verhalten den Halogenen Chlor und Brom sehr ähnlich; auch das Cyan bildet mit den Metallen Salze. Diese geben mit Schwefelsäure erwärmt Blausäure

$$2\,CNK + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,CNH.$$

Blausäure oder **Cyanwasserstoff** CNH ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruche, röthet blaues Lackmuspapier und bildet mit Metallen und Basen Salze: Cyanide. Die Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure im flüssigen oder gasförmigen Zustand und ihre löslichen Salze sind äußerst starke Gifte; als Gegengift dient verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Wird die Cyangruppe aus den Salzen ausgeschieden, so verdoppeln sie sich und bilden Dicyan oder freies Cyan C_2N_2, welches ein farbloses, der Blausäure ähnlich riechendes, giftiges Gas bildet.

Die Cyanide sind theils gefärbt, theils farblos, werden häufig schon an der Luft durch das Kohlendioxyd zerlegt und riechen daher nach Blausäure. Beim Glühen mit Metalloxyden bilden sich Cyanate, mit Sulfiden Sulfocyanate, während den Oxyden oder Sulfiden O resp. S entzogen wird. Die Cyanide sind kräftige Reductionsmittel. Sie bilden leicht Doppelsalze.

Rhodanwasserstoff HCNS Thiocyansäure, Schwefelcyanwasserstoff entsteht, wenn man deren Salze, die Rhodanide mit conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure zersetzt. Die Rhodanwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend, ähnlich der Essigsäure riecht und Papier röthet. An der Luft zersetzt sich die Lösung langsam, wobei sich nach und nach Persulfocyansäure als gelbes Pulver am Boden der Gefäße absetzt; beim Erhitzen zerfällt die Säure in Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak und bei weiterer Concentration durch Kochen in Blausäure und Persulfocyan-

Digitized by Google

säure. Mit metallischem Zink in Berührung gebracht, entwickelt die Sulfocyansäure Schwefelwasserstoff. Die Rhodanide sind leicht kenntlich durch die blutrothe Färbung, die sie mit Eisenoxydsalzen geben.

Rhodansalze haben nach E. Meisel folgende Eigenschaften: Stärkemehl mit einer 15—20%igen Lösung derselben behandelt, wird ohne weiteres in Kleister verwandelt. Im Eiweiß lösen sich die Rhodansalze, verwandeln es aber nach 2 Tagen in eine im Wasser unlösliche gelatinöse Masse. War das Eiweiß mit Phosphorsäure angesäuert, so tritt die Umwandlung momentan ein. — Rhodansalze wirken auch auf die Gelatine zerstörend ein.

Die Cyanide sowie die Sulfocyanide sind photographisch sehr verwendbar und werden bei den entsprechenden Metallen ausführlich beschrieben.

Silicium.

Man kennt ein krystallisiertes und ein amorphes Silicium; ersteres bildet metallglänzende, grauschwarze, graphitähnliche Blätter, ist härter als Glas, leitet die Elektricität. Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes Pulver, verbrennt leicht zu Siliciumdioxyd SiO_2.

Siliciumdioxyd SiO_2 (Kieselerde) findet sich in der Natur als Quarz, Bergkrystall, Amethyst, Achat, Sandstein etc.; die Asche aller Pflanzen enthält Kieselerde.

Im Thierreiche findet sich Siliciumdioxyd im Panzer gewisser Infusorien (Kieselguhr oder Infusorienerde der Lüneburger Heide). Es ist im Wasser und den Säuren unlöslich; nur durch Flussäure wird es zersetzt.

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 3H_2O.$$

Beim Schmelzen mit Ätznatron oder kohlensaurem Natrium bildet das Siliciumdioxyd eine gasartige Masse, welche im Wasser löslich ist und kieselsaure Salze (Silicate: Na_2SiO_3 und Na_4SiO_4) enthält. Aus der Lösung dieser Silicate fällt HCl eine Gallerte, welche wahrscheinlich normale Kieselerde oder Orthokieselsäure H_4SiO_4 ist:

$$Na_4SiO_4 + 4HCl = 4NaCl + H_4SiO_4;$$

nach dem Waschen und Trocknen der Gallerte erhält man ein feines Pulver von der Zusammensetzung H_2SiO_3 Metakieselsäure. Die frisch gefällte Kieselsäure H_4SiO_4 ist in verdünnter HCl löslich, man kann aber mittelst Dialyse ganz reine, wässrige Kieselsäure erhalten, indem die Säuretheilchen und ClNa durch die Thierblase oder Pergamentpapier dringen, während die Kieselsäure letztere nicht durchdringen kann.

Alle krystallisierbaren, löslichen Körper (Krystalloide) lassen sich mittelst Dialyse von Colloiden (Leim, Gelatine, Gummi, Stärke, Eiweiß etc.) trennen.

Gefällte, gallertige Kieselsäure hat die Eigenschaft, Farbstoffe, welche auf selbe direct auffallen (subst. Farbstoffe), fest zu halten. Adjective Farbstoffe werden nur bei einer vorhergehenden Behandlung der Kieselsäure mit einer Beize aufgenommen (Herstellung von Druckfarben).

Digitized by Google

Die in der Natur vorkommenden Silicate können durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium (Aufschließen) in die lösliche Form gebracht werden.

Siliciumwasserstoff SiH_4 ist ein Gas.

Siliciumchlorid $SiCl_4$ ist eine farblose Flüssigkeit.

Siliciumfluorid $SiFl_4$ entsteht bei Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd $SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$. Es ist ein farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Durch Einleiten des Gases in Wasser entsteht nebst gallertiger Kieselsäure (H_4SiO_4), Kieselfluor-Wasserstoffsäure $SiFl_4 2HFl$. Diese Säure löst viele Metalle und sättigt Basen unter Bildung von Salzen. Das Kalium- und Baryumsalz sind im Wasser unlöslich.

Germanium.

Germanium Ge bildet in Verbindung mit 75% Silber und 17% Schwefel den Argyrodit Ag_6GeS_5. Es ist ein sehr seltenes, grauweißes, metallglänzendes Element und verhält sich sehr ähnlich dem Kohlenstoff und Silicium, sowie andererseits auch dem Zinn. Es gibt zwei- und vierwertige Verbindungen.

2. Metalle.

Die meisten Metalle finden sich in der Natur als Erze, d. h. verbunden mit Sauerstoff, Schwefel, Arsen; einige, wie Gold, Silber, Platin, Wismut etc. finden sich im unverbundenen Zustande, gediegen oder in Form unlöslicher Salze als Carbonate, Silicate, Sulfate, Chloride oder als lösliche Chloride und Sulfate.

Die gediegenen Metalle werden durch Waschen (Au, Pt,) durch Aussaigern (Ausschmelzen Bi) oder Amalgamation (Au, Ag) gewonnen.

Die oxydischen Erze werden durch Kohle reduciert; die sulfidischen Erze (Kiese, Glanze, Blenden) werden durch die Röstarbeit (Erhitzen an der Luft) in Sauerstoffverbindungen übergeführt und hierauf reduciert, oder durch Zusammenschmelzen mit anderen Metallen zersetzt (Niederschlagarbeit).

Eine hervorragende Bedeutung gewinnt in neuerer Zeit die Gewinnung einiger Metalle mittelst der Elektrolyse (Elektrometallurgie); es sei hier besonders auf die Gewinnung des Magnesiums und Aluminiums auf elektrolytischem Wege hingewiesen.

Wenn ein zusammengesetzter, leitender und flüssiger oder wenigstens erweichter Körper in den Stromkreis eingeschaltet wird, so wird er zersetzt; die negative Eintrittsstelle des Stromes zieht den positiven, die positive den negativen Bestandtheil an. Diese Erscheinung heißt Elektrolyse und der der Elektricität unterworfene Körper Elektrolyt. Die Eintrittsstellen der Elektricität heißen Elektroden und zwar diejenige Elektrode, durch welche der positive Strom eintritt, Anode und diejenige, durch welche der positive Strom aus- und der negative eintritt, Kathode. Die Zersetzungsproducte heißen Jonen u. zw. das an die Anode tretende Anion und das an die Kathode tretende Kation. Die Hauptgesetze der Elektrolyse lauten:

1. Die innerhalb einer bestimmten Zeit zerlegte Menge eines Elektrolyten ist der Stromstärke proportional.

Digitized by Google

2. Die von ein und demselben Strome innerhalb einer bestimmten Zeit zerlegten Gewichtsmengen verschiedener Elektrolyte sind einander chemisch äquivalent.

Wird ein Salz im geschmolzenen oder gelösten Zustande der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfen, so scheidet sich am negativen Pol das Metall, am positiven das elektronegative Element ab.

$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$$
$$CuSO_4 = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

Die Säurereste (z. B. SO_4) zerfallen jedoch in Säureanhydrid (SO_3) und Sauerstoff (O), welcher frei wird ($SO_4 = SO_3 + O$); das Säureanhydrid bildet mit Wasser sofort wieder Säure ($SO_3 + H_2O = H_2SO_4$) und vereinigt sich am positiven Pol, wenn dieser z. B. aus Kupfer besteht, mit demselben zu Kupfersulfat $CuSO_4$, welches abermals zersetzt wird, wodurch das Kupfer des positiven Pols an den negativen gelangt. Derartige secundäre Reactionen treten bei der Elektrolyse sehr häufig auf.

Zersetzt man Kaliumsulfat K_2SO_4, so geht der Rest SO_4 an die Anode, das Kalium an die Kathode; da jedoch das Kalium Wasser zersetzt, so geht nun auch an der Kathode ein secundärer Process vor sich:

$$K + H_2O = KOH + H,$$

es wird am negativen Pol (Kathode) Wasserstoffentwicklung stattfinden.

Zersetzungsproducte der Salpetersäure:

$$8HNO_3 = 8NO_2 + \underbrace{\overset{-}{8O} + \overset{+}{H_2}}_{\text{Anode Kathode}} \text{ primärer Process}$$
$$8H + HNO_3 = NH_3 + 3H_2O, \text{ secundärer Process.}$$

Die elektrolytischen Vorgänge finden in den graphischen Künsten eine höchst wichtige, praktische Verwendung, und zwar sowohl zur directen Herstellung einer Druckplatte, als auch zum Verstählen, Vernickeln, Verkupfern etc. bereits vorhandener Druckplatten, zur Erzeugung einer Hochplatte als Depotplatte, sowie zur Vornahme von Correcturen einer Landkarten-Kupferdruckplatte.

Über die Verwertung der Galvanoplastik in den graphischen Techniken. [1])

a) Arbeiten mit schon vorhandenen Druckplatten.

1. Erzeugung einer **Hochplatte als Depotplatte** von gestochenen, radierten oder sonstigen Metalldruckplatten, um davon im Falle des Unbrauchbarwerdens der Originalplatte, neue Tiefdruckplatten herstellen zu können. Als Trennungsschichte wird eine Kaliumsilbercyanidlösung $AgCN . KCN$ mit Kreide gemischt, mittelst Baumwollbäuschchen aufgetragen, diese Silberschichte kann noch schwach poliert und hierauf kurz belichtet werden. Die Rückseite der Platte wird mit Firnis oder einer Asphaltlösung bestrichen und gut getrocknet. Von kostbaren Original-Stahlstichplatten wird am besten eine Hochplatte in Silber hergestellt, von dieser eine Kupfertiefdruckplatte und von dieser erst eine Kupferhochdruckplatte für das Depot. Das verwendete Silberbad besteht aus 25 Th. Chlorsilber, 150 Th. Cyankalium und 1000 Th. Wasser. Die zu copierende Stahlstichplatte kommt an die Kathode, die Anode besteht aus einer gleich großen Silberplatte.

2. Erzeugung einer neuen **Tiefdruckplatte** geschieht nach der versilberten, deponierten Hochplatte.

---

[1]) Betrieb der Galvanoplastik etc. von Volkmer 1888.

Digitized by Google

3. **Verstählen** einer Druckplatte um eine Kupferdruckplatte gegen die Abnützung beim Geben und beim Wischen der Druckfarbe widerstandsfähiger zu machen. Als Lösung verwendet man 1 Thl. Salmiak gelöst in 10 Thl. Wasser. Sowohl als Anode, wie als Kathode verwendet man eine Eisenplatte und schließt den Strom, wodurch das Chlor des Salmiaks an das Eisen der Anode tritt und Eisenchlorür $FeCl_2$ bildet, welches in der Badeflüssigkeit gelöst bleibt. Nach $1^1/_2$—2 Tagen wird die Lösung grünlich und an der Oberfläche infolge der Bildung von Eisenoxydhydrat $Fe_2(OH)_6$ röthlich und die Kathode zeigt einen Metallspiegel; die Lösung ist dann mit Eisenchlorür gesättigt.

Zur Verstählung von Tiefdruckplatten z. B. Kupferstich, Radierung oder Heliogravuren wird die Kupferplatte mittelst Chloroform oder Terpentinöl von Farbe gereinigt, gewaschen, mit Kalilauge oder Cyankalium-Lösung 1 : 20 mit Hilfe eines Borstenpinsels abgebürstet, dann wieder gewaschen; hierauf wird die Platte in eine Schale gelegt, auf deren Boden ein blanker Kupferdraht als der eine negative Pol der Stromquelle liegt. Sofort wird die nöthige Menge Verstählungsflüssigkeit darauf gegossen, um jedes weitere Oxydieren zu vermeiden. Als Anode dient am positiven Pol eine reine Stahlplatte, welche über der Kupferplatte bewegt wird, während der Strom geöffnet ist, sofort muss sich auf dem Kupfer eine silberartige Stahlschichte niederschlagen. Blasen sind mittelst einer Feder leicht zu entfernen. Nach ungefähr 5 Minuten ist eine Platte vollständig verstählt. Die Flüssigkeit ist wie folgt zusammengesetzt.

Man kann auch folgende Verstählungsflüssigkeit verwenden:

In 1 Liter Wasser werden gelöst 60*g* Salmiak, 30*g* Eisenvitriol, 30*g* Eisenalaun. Diese Lösung bleibt 2 Tage stehen und wird zweimal filtriert, ebenso ist dieselbe vor jedesmaligem Gebrauche zu filtrieren. Nach erfolgter Verstählung wird die Platte gereinigt und eingefettet, um Rostbildungen zu verhindern.

4. Das **Vernickeln** einer Druckplatte findet Anwendung, wenn die Druckplatte vor der ätzenden Wirkung gewisser Farben zu schützen ist. Es wird die versilberte Depothochplatte mit einer papierdicken Nickelschichte als Tiefdruckplatte versehen, nach dem Abspülen in ein Kupferbad gegeben und hier zur nöthigen Stärke zum Anwachsen gebracht. Als Bad dient eine filtrierte Lösung von 1 Th. Nickelsulfat (Muster a Firma Adler Wien) in 10 Th. heißem, destilliertem Wasser. Als Anode dient eine zur Hälfte gegossene, zur Hälfte gewalzte Nickelplatte.[1])

5. **Vermessingen von Stereotypien,** um sie gegen Abnützung durch den Druck widerstandsfähiger zu machen. Als Bad dient: 1 Th. kohlensaures Ammon, 1 Th. Cyankalium gelöst in 8 Th. Wasser; an die Anode wird eine Kupferplatte geschaltet, an die Kathode eine beliebige Platte, nun lässt man den Strom passieren. Das Kupfer löst sich im Cyankalium und wenn diese Lösung gesättigt ist, scheidet sich an der Kathode Kupfer aus; nun ersetzt man die Kupferplatte durch eine Zinkplatte, bis infolge der Elektrolyse auf der Kathode eine gelbliche Niederschlagsbildung eintritt; das Messingbad ist nun fertig. Als Anode dient in der Regel eine Messingplatte. Wird die Farbe des Niederschlages zu roth, so nimmt man eine Zinkplatte, wird er zu grau, so wird eine Kupferplatte genommen. Die aus dem Messingbade entsteigenden Dämpfe enthalten Cyan!

Messingüberzug empfiehlt sich auch für die mittelst des Verfahrens der Phototypie erzeugten Zinkclichés, um sie vor Oxydation zu schützen.

Ein anderes Messingbad besteht aus 100 Th. Kupfersulfit, 100 Th. Zinkcarbonat, 200 Th. Natriumcarbonat, 200 Th. Natriumbisulfat, 200 Th. Cyankalium, 2 Th. arsenige Säure, 10.000 Th. Wasser; es kann für alle Metalle gebraucht werden.

6. **Verkupfern** einer tief geätzten Zinkdruckplatte[2]), um letztere widerstandsfähiger zu machen und beim Deponieren gegen Oxydation zu schützen,

---

[1]) Andere Nickelbäder siehe Volkmer, Betrieb der Galvanoplastik, S. 130.

[2]) Technik der Reproduction von Volkmer.

Digitized by Google

sowie auch den Druck leichter und reiner zu gestalten. Mitunter wird auch die Verkupferung sodann noch verstärkt. Diese Verkupferung einer Zinkplatte kann nicht durch Elektrolyse des Kupfervitriols erhalten werden, weil die freie Schwefelsäure des Bades das Zink angreifen würde; man nimmt daher Kupfercyanür, welches man durch Einwirkung von Cyankalium auf Kupfersulfat enthält.

$$CuSO_4 + 2CNK = CuCN + K_2SO_4 + CN.$$

Setzt man dem Cyankalium vorher eine gewisse Menge Natriumsulfit zu, so wird das Cyan in Blausäure verwandelt und das schwefligsaure Salz in schwefelsaures umgesetzt.

$$2CN + Na_2SO_3 + H_2O = 3CNH + Na_2SO_4.$$

Etwas zugesetztes Ammoniak bindet die giftige Blausäure unter Bildung von Cyanamonium NH_4CN. Man löst 140 Th. Kupfervitriol in 840 Th. Wasser und in einem zweiten Gefäße 140—200 Th. Cyankalium in 1000 Th. Wasser mit Zusatz von Natriumsulfit und Ätzammoniak und mischt dann beide Lösungen zusammen. Man schaltet nun die Zinkplatte an die Kathode während circa 25—30 Minuten.

b) Directe Herstellung einer Druckplatte mittelst Galvanoplastik.

1. Herstellung einer glatten Kupferplatte für den Stich und für die Aufnahme des Gelatinereliefs der Photogalvanographie; die Platten haben eine gleichmäßigere Structur als die gewalzten Kupferplatten. Man schaltet eine exact eben geschliffene, versilberte Platte in das Kupfervitriolbad; während 6—8 Tagen hat sich eine genügend dicke Kupferschichte gebildet.

2. Die **Galvanographie.** Auf einer versilberten, glatten Kupferplatte wird mittelst Pinsel mehr oder weniger dick eine aus Ocker und Leinöl (oder Terra di Siena oder Eisenroth) bestehende Farbe, welche unter Zusatz von Damarfirnis mit einer Auflösung von Wachs und Terpentinöl angerieben wird, in Tuschmanier vom Künstler aufgetragen. Nach dem Trocknen wird die Platte mittelst Graphit oberflächlich elektrolytisch leitend gemacht und sodann während 6—8 Tagen an die Kathode des elektrolytischen Kupferbades geschaltet. Zur Trennung des Kupferniederschlages vom Originale werden die Ränder gefeilt und hierauf die galvanische Copie der Ockermalerei als Tiefdruckplatte abgehoben; sie erlaubt 500—600 Abdrücke, welche am meisten der sog. Aquatinta ähnlich sind.

3. Die **Stilographie.** Eine Kupferplatte wird mit einer Schichte von 1 Thl. Stearin und 2 Thl. Schellack und Zusatz von Kienruß überzogen, mit Firnis bestrichen und mit Silberpulver eingestaubt. Hierauf wird mit einem Griffel die Zeichnung in die Platte radiert. Von dieser Radierung wird nach dem Leitendmachen mit Graphit galvanoplastisch eine Hochdruckplatte und von dieser eine Tiefdruckplatte hergestellt. Die Druckresultate haben das Aussehen einer Radierung.

4. Die **Galvanokaustik.** Ein Diapositiv wird unter einem Chromatgelatinepapier copiert; diese Copie mit verdünntem Ätzgrund übergossen und entwickelt. Das erhaltene Negativ wird auf Metall umgedruckt, wodurch die Zeichnung metallisch blank auf der Platte erscheint; während die übrige Fläche Deckgrund hat. Diese Platte (Kupfer) wird an die Anode durch den während der Elektrolyse freiwerdenden Säurerest SO_4 unter Bildung von Kupfersulfat $CuSO_4$ geätzt; man erhält eine tiefgeätzte Druckplatte. Von einem photographischen Negativ hätte man auf eine analoge Weise eine erhabene, d. h. für den Buchdruck geeignete Platte erhalten.

5. Die **Glyphographie.** Eine gut polierte Kupferplatte wird an der Oberfläche durch Einlegen in eine Lösung von Schwefelkalium geschwärzt. Die Platte wird nachher getrocknet und erwärmt und dann mit einer weißen Composition, bestehend aus Burgunderharz, weißem Wachs, Harz, Spermacet und schwefelsaurem Blei gleichmäßig überzogen. Der Künstler zeichnet mit Holzstift etc.

Digitized by Google

in diese so vorbereitete Platte, so dass feine Linien auf dem schwarzen Grund sichtbar werden. Nach dem Leitendmachen mittelst Graphit wird die Platte an die Kathode des elektrolytischen Kupferbades geschaltet und mit schwachem Strome das Kupfer niedergeschlagen. Schließlich wird der Niederschlag als Typencopie abgetrennt, die Rückseite mit Schriftmetall ausgefüllt und auf einem Holzblock für den Buchdruck befestigt. (Findet keine ausgebreitete Anwendung.)

6. Die **Photogalvanographie.** Zu diesem Verfahren bedarf man eines Pigmentpapieres[1]), welches durch Aufgießen einer Pigmentmischung (50 cm^3) auf Papier (3000 cm^2) hergestellt wird. (1 Th. Gelatine, 15 Th. H_2O, $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ Th. feinsten sogenannten Lampenruß, $^1/_2$—1 Th. Rohrzucker, 2—4 Tropfen Creosot, $^1/_4$ Th. Ätzammoniak.) Dieses Pigmentpapier wird in eine Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ und 15 Th. Wasser während 4—5 Minuten eingetaucht, auf Glasplatten übertragen, getrocknet, vor dem Gebrauche von der Glasplatte abgezogen und unter einem verkehrten Glasnegativ bis auf 12—15° oder 18—20° nach Vogels Scalen-Photometer copiert, hierauf in Wasser gelegt, dann auf eine versilberte Kupferplatte, Bildfläche nach unten, aufgezogen, nach 5 Minuten wieder behufs Auswaschung des Kaliumchromates in kaltes Wasser (15—25 Minuten) gelegt, hierauf mit destilliertem Wasser abgespritzt und nun das Bild entwickelt, indem man es in ein Wasserbad von 36—42° C. bringt ($^1/_2$—1 St.). Der Pigmentbogen wird sodann abgehoben und nach weiteren 10—15 Minuten tritt auf der versilberten Kupferplatte das Reliefbild in Gestalt der Originalzeichnung klar hervor. Nach einigen weiteren Manipulationen wird das Reliefbild circa 10—12 Stunden trocknen gelassen; sodann mittelst Graphit leitend gemacht und an die Kathode des Kupferbades geschaltet etc. Man erhält schließlich eine Druckplatte, welche die getreueste Wiedergabe des Originals gestattet und zwar bei verhältnismäßig geringem Zeitaufwand.

7. Der **Naturselbstdruck.** Das Verfahren beruht darauf, dass sorgfältig präparierte Pflanzen zwischen eine polierte Stahl- und eine weiche Bleiplatte durch eine kleine Satiniermaschine mit entsprechender Spannung der Walzen laufen gelassen wurden. Das Bild der Pflanze, welches im Blei vertieft erscheint, wurde galvanoplastisch in Kupfer copiert und davon ein zweites vertieftes Bild abgenommen.

8. Die **Elektrotypie**. Ein Satz wird auf gewöhnliche Weise in neuer Schrift hergestellt, graphitiert, davon ein Abdruck in weicher, graphitierter Guttapercha genommen, sodann wird der Abdruck wieder graphitiert mit Alkohol befeuchtet und an die Kathode des Kupferbades gebracht etc.

9. **Herstellung eines Druckgalvano** von einem Holzschnitte oder einer sonstigen Type. Dies geschieht in einfachster Weise, indem man den Original-Holzschnitt in Guttapercha abformt etc.

10. **Herstellung von Umgebungs- und Touristen-Karten** (von der Specialkarte der österr.-ung. Monarchie 1 : 75.000).

11. **Verfahren der Photogalvanotypie.** Durch Lichtwirkung erzeugt man ein Leimrelief und copiert dieses mittelst Galvanoplastik zu einem Buchdruckcliché. (Husnik härtet die Leimrelief derart, dass sie sofort ohne Galvanoplastik zum Drucke verwendet werden können. Leimtypien.)

c) Correcturen einer Landkarte-Kupferdruckplatte mittelst Galvanoplastik.

1. Correctur mittelst Galvanoplastik an der **Tiefdruckplatte.** Die zu corrigierende Stelle der versilberten Druckplatte wird vom Kupferstecher ausgehoben und die Platte an die negative Elektrode des galvanischen Bades gebracht, woselbst sich das Kupfer an der ausgehobenen Stelle festsetzt, während es von den versilberten Stellen leicht getrennt werden kann.

---

[1]) Für Zwecke der Heliogravure wurde von Sawyer ein Pigmentpapier vorgeschlagen, welches Graphit enthält. (Photogr. Wochenblatt 1886, S. 105.)

Digitized by Google

2. Correctur der **Hochplatte und Copierung** einer neuen Tiefdruckplatte. Man kann auch die deponierte Holzplatte durch Schaben corrigieren, versilbern und davon eine Tiefdruckplatte herstellen. Diese hat nun die zu corrigierenden Stellen glatt, so dass mittelst Stich leicht Correcturen vorgenommen werden können. Von dieser corrigierten Tiefdruckplatte wird eine neue Hochdruckplatte hergestellt.

Vor der eingehenden Besprechung der Metalle und deren Verbindungen bezüglich ihrer Verwendung in der Photographie erscheint es wünschenswert, zuerst einen Überblick über die Negativ- und Positivverfahren und die photomechanischen Reproductionstechniken zu geben, um im Lehrgange darauf hinweisen zu können.

Princip der photographischen Negativ- und Positiv-Verfahren.

Jod-, Brom- und Chlorsilber sind die lichtempfindlichen Präparate in den Negativ- und Positivverfahren, d. h. sie werden bei Gegenwart geeigneter Substanzen (Sensibilisatoren) unter der Einwirkung des Lichtes reduciert.

a) Negativprocesse.

Im photographischen Negativprocess finden hauptsächlich Jodsilber und Bromsilber Verwendung.

1. Collodionverfahren. *a*) **Das nasse Collodionverfahren:** Eine Lösung von Pyroxylin im Alkohol und Äther bildet das sogen. Rohcollodion, welches mit der Jodierung, bestehend aus einer alkoholischen Auflösung von Jod- und Bromsalzen, den sogenannten Jodierungssalzen (BrNa, JNa, JK, JNH_4, CdJ_2, $CdBr_2$ etc.) versetzt wird. Dieses jodierte Collodion wird auf eine Glasplatte aufgegossen und nach genügender Erstarrung in eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) eingetaucht; durch Wechselwirkung entstehen im Collodion Jod- und Bromsilber; wird die so **sensibilisierte** Platte in der Camera der Einwirkung des durch das Objectiv gebildeten, reellen Bildes ausgesetzt **(exponiert)**, so bildet sich an den belichteten Stellen ein unsichtbares Lichtbild, welches in der Dunkelkammer mittelst einer, der Hauptsache nach aus Eisenvitriol $FeSO_4$ bestehenden Lösung, dem **Entwickler** sichtbar gemacht wird, indem sich infolge der Wechselwirkung zwischen vorhandenem Silbernitrat und Eisenvitriol Silber abscheidet, welches sich an den belichteten Stellen festsetzt (physikalische Entwicklung); hierauf wird die Platte mit Wasser gewaschen und mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium **(Fixiersalz)** oder mit Cyankalium übergossen, wodurch das Jod- und Bromsilber gelöst werden. Die Platte kann nun dem Lichte ausgesetzt werden, sie bildet das **Negativ,** sogenannt, weil die hellen Stellen des Objectes dunkel und umgekehrt, die dunklen Stellen mehr oder weniger durchsichtig oder selbst glasig erscheinen.

b) Von großer Bedeutung sind die in neuerer Zeit hergestellten **Bromsilber-Collodion-Emulsionen;** es sind dies Collodien, welche lichtempfindliches Bromsilber und andere Silberverbindungen enthalten. Sie werden bei dunkelrothem Lichte auf die Glasplatte gegossen und im nassen (selten im trockenen) Zustande unter Anwendung eines Farbenfilters exponiert, hierauf bei rothem Lichte entwickelt; bei dieser Entwicklung wird das unsichtbare Lichtbild infolge der Reduction der belichteten Silbersalze gebildet, wobei sich aus dem belichteten Bromsilber das Silber abscheidet (Chemische Entwicklung). Der Entwickler besteht hier der Hauptsache nach z. B. aus einer ammoniakhältigen Pyrogalluslösung oder einer alkalischen Hydrochinonlösung. Das Fixieren geschieht mittelst Fixiersalz. Diese Collodion-Emulsionen wirken infolge

Digitized by Google

gewisser Farbstoffzusätze orthochromatisch, d. h. sie geben die verschiedenen Farben in den richtigen Helligkeitswerten.

2. Gelatineverfahren: Das gebräuchlichste Verfahren zur Photographie von Personen, Landschaften, zu Momentaufnahmen, ist jenes mit **Bromsilber-Gelatine-Emulsionsplatten.** Bromsilberhaltige Gelatinelösungen werden bei rothem Lichte auf Glasplatten (oder Papier) gegossen und diese hierauf getrocknet. Die Entwicklung ist ebenfalls chemisch und geschieht entweder mittelst oxalsaurem Eisenoxydulkali (Oxalat-Entwickler) oder mit Pyrogallus-Soda-Lösungen oder mit Hydrochinon, Eikonogen, Rodinal, Metol, Amidol, Glycin etc. Ist ein Negativ zu durchsichtig, zu wenig dicht, so kann es durch Einwirkung verschiedener Lösungen verstärkt, d. h. undurchsichtiger gemacht werden; ist es zu dicht, so kann es chemisch abgeschwächt werden.

b) Positivprocesse.

Die Methoden der Herstellung positiver Abdrücke lassen sich in drei Hauptgruppen zusammenfassen:

1. Erzeugung von positiven Copien mit Silbersalzen unter Einwirkung des Lichtes.

α) Directe Copien ohne Entwicklung.

Der **Albuminprocess,** bei welchem das positive Bild unter Einwirkung des Lichtes auf Silbersalze hergestellt wird. Chlorammoniumhaltiges Albumin wird auf Papier gebracht (Albuminpapier). Letzteres wird auf Silbernitratlösung (1 : 10) gelegt, wobei sich Chlorsilber und Silberalbuminat bildet. Dieses sensibilisierte und vollständig getrocknete Papier wird unter einem Negativ solange dem Licht ausgesetzt (copiert), bis infolge der Reduction (Schwärzung) genannter Silberverbindungen ein kräftiges Bild erscheint, welches nun dem Objecte entsprechend die lichten Stellen desselben hell zeigt und umgekehrt. Diese Bilder werden behufs Entfernung des anhaftenden Silbernitrats gewaschen, hierauf in eine Goldlösung gelegt, wobei sich das Silberbild zum Theil in ein Goldbild verwandelt (getont), hierauf wird **fixiert.** In neuerer Zeit verwendet man statt der Albuminpapiere zumeist die im copierfertigen Zustande befindlichen, käuflichen **Chlorsilber-Emulsionspapiere,** welche citronen- oder weinsaure Silbersalze enthalten; hieher gehören die **Celloidinpapiere und Rembrandt-Papiere** (für flaue oder zu dünne Negative mit Pyroxylin als Bildträger), ferner **Aristopapiere** (Gelatine als Bildträger) und das **Protalbinpapier** (alkohollöslicher Eiweißstoff als Bildträger). Die genannten Copierpapiere werden mit glänzender und matter Oberfläche hergestellt.

Bei der **Photoxylographie** wird auf Holz eine mit Salmiak versetzte Albumin-Bleiweißschichte erzeugt, nach dem Trocknen poliert, mit Silbernitrat sensibilisiert, abgetrocknet, 20 Minuten über Ammoniak geräuchert, unter einem Negativ copiert, 30 Secunden gewaschen, vergoldet und fixiert. Die Holzstöcke werden auch auf andere Weise, z. B. nach des Verfassers Emulsionsmethode präpariert. Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie von A. Lainer 1894.

β) Positive Copien, erzeugt mittelst Entwicklung.

Hieher gehören hauptsächlich die Chlorsilber- und Bromsilber-Gelatine-Emulsionverfahren auf Papier, welche nach Art des Negativprocesses die Herstellung von Bildern gestatten. Man kann auch die käuflichen Emulsionspapiere nach kurzem Ancopieren mit sauren Lösungen entwickeln (Phys. Entw.).

Erzeugt man auf einer Trockenplatte (Gelatine-, Collodion- oder Albumin-Trockenplatten) durch Belichtung unter einem Negativ und nachheriger Entwicklung und Fixierung ein Glaspositiv **(Diapositiv),** so kann man davon viele gleich große Negative oder auch vergrößerte Negative erzeugen. Dia-

Digitized by Google

positive werden auch als Stereoskopbilder, Fensterbilder, Skioptikonbilder etc. verwendet.

Unter **Ferrotypie** versteht man die Erzeugung directer Collodionpositive auf schwarz- oder braunlackiertem Eisenblech.

2. Erzeugung von positiven Copien unter Einwirkung des Lichtes; aber ohne Silbersalze.

Hieher gehören die diversen Lichtpausverfahren mittelst lichtempfindlicher Eisen-, Uran-, Kupfer- und Quecksilbersalze, ferner die Platinotypie und das Pigmentverfahren.

Beim Pigmentverfahren wird eine mit einem Pigment versetzte Leimlösung auf Papier gebracht und dieses nach dem Trocknen mit einer Lösung von Kaliumdichromat getränkt. Diese Chromatleimschichte wird durch Einwirkung des Lichtes unlöslich. Belichtet man daher das präparierte Papier unter einem Negativ, überträgt die belichtete Schichte auf eine andere Fläche und wäscht dann mit heißem Wasser, so werden die nicht vom Lichte getroffenen Stellen aufgelöst, die anderen bleiben auf der Unterlage zurück und halten den Farbstoff mechanisch fest.

3. Erzeugung von positiven Copien ohne Einwirkung des Lichtes und ohne Silbersalze mit Druckerschwärze.

Es geschieht die Herstellung positiver Bilder auf mechanischem Wege mittelst Pressendruck. Hieher gehören die Photolithographie, Photozinkographie, Heliographie, Lichtdruck und Woodburydruck. Diese Verfahren liefern aus Druckerschwärze bestehende, photographische Bilder.

Die graphischen Künste und ihre Abarten setzen sich die Wiedergabe einer Zeichnung oder eines sonstigen Originals durch Herstellung einer graphischen Druckplatte zur Aufgabe. Man unterscheidet:

1. Die graphischen Künste im engeren Sinne, wie den Kupferstich, Stahlstich, Radierung, Lithographie und den Holzschnitt.

Kupfer- oder Stahldruck. Wenn die Zeichnung vertieft in das Metall eingraviert wird, so erhält man beim Überwischen einer solchen Platte mit fetter Druckerschwärze und nachherigem Reinigen der Oberfläche ein Bild, welches mittelst eines kräftigen Druckes auf Papier übertragen (Tiefdruck) werden kann. Überzieht man die Platte mit Wachs und radiert die Zeichnung mittelst einer Radiernadel durch die Wachsschichte bis zum Metall, so kann letzteres an diesen freien Stellen mit Salpetersäure geätzt werden (Radiermanier nach A. Dürer), wodurch die mühsame Arbeit des Gravierens erspart bleibt.

Der Holzschnitt. Auf die mit einer dünnen Schicht von Kremserweiß und Gummiwasser überzogenen Buchsbaumplatte wird die Zeichnung entweder als Spiegelbild gezeichnet oder auf photographischem Wege übertragen. Der Holzschneider hebt mit Hilfe des Grabstichels alle nicht mit Strichen bedeckten Stellen heraus, so dass die Zeichnung erhaben dasteht. Halbtöne und Übergänge werden durch Zerlegung in Linien und Punkte zum Ausdruck gebracht. Gleichförmig abgetönte Flächen werden mit der Schraffiermaschine schraffiert. — Beim negativen Holzschnitt (bei geometrischen Figuren) werden die Linien aus dem Holz herausgeschnitten und erscheinen daher beim Abdruck weiß in schwarzem Grund. —

Der früher sehr geschätzte Schnitt in Facsimilemanier, welcher die Kreide- oder Bleistiftzeichnung des Künstlers imitiert, wird jetzt vielfach durch die Autotypie ersetzt. — Vom Holzschnitt, welcher 50.000 gute Abdrücke aushält, können auch Bleiclichés oder Galvanos hergestellt werden. Letztere halten 100.000 bis 150.000 gute Drucke aus.

Die Lithographie. (Steindruck). Beim Steindruck liegt die Druckfläche (mit Ausnahme des Gravierverfahrens) auf derselben Ebene mit der Platte. Mittelst einer fetthaltigen, lithographischen Farbe wird auf dem lithographischen Stein gezeichnet. Hierauf wird er mit sehr verdünnter Säure und Gummiwasser behandelt. Beim nachfolgenden Einwalzen mit Farbe nehmen nur die fettigen Stellen des Steines die Farbe an, während dieselbe von den mit Gummi behandelten Partien abgestoßen wird. Legt man nun ein Blatt Papier auf den

Digitized by Google

Stein und zieht selben durch die lithographische Presse, so wird die Farbe auf das Papier übergehen, und man erhält einen Abdruck. Nach jedem Abdruck wird die Steinplatte gefeuchtet und nachher wieder mit Farbe eingewalzt. Mittelst der Schnellpresse können täglich 1500—3000, mit der Handpresse nur 200—400 Abdrücke hergestellt werden.

Man unterscheidet sechs Arten der lithographischen Vervielfältigung und zwar:

1. Das Kreideverfahren, welches besonders zur Reproduction von Landschaftsbildern, plastischen Körpern etc. geeignet ist. Der Stein wird vorerst gekörnt, dann werden die Umrisse (im Spiegelbild) gezeichnet, die tiefsten Schatten mit Tusche grundiert und schließlich wird die Zeichnung mit harter lithographischer Kreide vollendet.

2. Lithographien, ausgeführt mit der Zeichen- oder Reißfeder oder dem Pinsel für Landkarten, Buchstaben, Schraffuren von Bergen etc. In dem Falle wird der Stein poliert und mit Seifenwasser oder Terpentinöl getränkt, um das Fließen der lithographischen Tusche zu verhindern.

3. Das Gravierverfahren. Bei den feinsten Lithographien in Strichmanier wird die Zeichnung mittelst eines Diamants oder einer feinen Stahlnadel in den Stein geritzt. Von dem Original wird mit einer scharfen Nadel eine Copie auf einen Gelatinebogen gepaust. Die Bildfläche des Bogens wird mit Röthel eingerieben und auf die mit einer Rußfarbe eingeschwärzte lithographische Platte gelegt; letztere ist, um die Annahme der Druckfarbe zu verhindern, zuvor mit Gummiwasser gesättigt worden. Hierauf wird die auf dem schwarzen Untergrunde roth erscheinende Zeichnung mit Stahlnadeln oder Diamantspitzen in den Stein graviert und die Platte alsdann mit Leinöl eingerieben. Die bloßgelegten Stellen saugen das Öl auf, wodurch sie zur Annahme von Farbe fähig werden. Wenn die Platte vom Ruße gereinigt ist, kann mit dem Drucke begonnen werden.

4. Die Ätzmanier. Die fein polierte Steinplatte wird mit Ätzgrund von Wachs, Mastix, Asphalt, Colophonium oder Talg überzogen. Alsdann wird die Zeichnung durch Pausen auf diesen Untergrund übertragen und mit scharfer Nadel in den Stein radiert. Die Platte wird nun mit verdünnter Salpetersäure geätzt. Nach Entfernung der Säure und des Ätzgrundes wird sie mit Farbe eingewalzt.

5. Die Autographie geschieht *a*) durch Überdruck des mit lithographischer Tinte oder Kreide auf Papier geschriebenen und gezeichneten Originals auf den Stein und *b*) durch Überdruck von auf lithographischem oder anderem Wege erhaltenen Abzügen auf Stein, behufs weiterer Vervielfältigung. Die Autographie wird hauptsächlich zur Vervielfältigung von Circularen, Formularen, Vorträgen etc. angewendet. Das gut geleimte, mit autographischer Tinte beschriebene Papier wird auf der Rückseite mit verdünnter Säure benetzt und auf den stark gefeuchteten Stein übergedruckt.

(6. Die Photolithographie.)

Schließlich sei hier auch der lithographische Farbendruck oder die Chromolithographie erwähnt. Von dem zu reproducierenden Gemälde wird eine Zeichnung in Kreidemanier hergestellt und diese durch Umdruck auf den Stein übertragen. Von dieser „Contourplatte" wird durch Überdruck eine der Zahl der wiederzugebenden Farben entsprechende Reihe genau übereinstimmender Platten hergestellt. Es ist nun Aufgabe des Chromolithographen, die Farbtöne des Gemäldes in eine möglichst geringe Anzahl von Grundfarben zu zerlegen. Durch Übereinanderdrucken dieser Farben wird ein der Vorlage in der Hauptsache entsprechendes Bild erzeugt. Durch Zusetzen der Localfarben und der Retouchen können die Feinheiten des Originals bis in die kleinsten Details wiedergegeben werden.

2. Die photomechanischen oder photochemischen Reproductionsverfahren: Photolithographie für den Schnellpressendruck geeignet, gestattet jedoch nur schwer die Wiedergabe feiner Mitteltöne auf photographischem

Digitized by Google

Wege. In der Chromolithographie wird die Photographie zur Erzeugung einer autotypischen Photolithographie und für die Herstellung der sog. Kraftplatte verwendet, welche dem färbigen Bilde Kraft und Präcision in der Zeichnung verleiht. Im entsprechenden Negative müssen die Schatten in den gelben und rothen Bildstellen, welche keiner grauen Schattierung bedürfen, gedeckt werden; auch zur Herstellung einiger Farbplatten kann das Negativ bei entsprechender Abdeckung verwendet werden.

Lichtdruck, geeignet für den Schnellpressendruck bei Wiedergabe der feinsten Mitteltöne. Farbenlichtdruck, hergestellt durch Übereinanderdruck von mindestens drei Farbentönen (Dreifarbenlichtdruck). Albert in München gieng von dem Grundsatze aus, dass durch das Übereinanderdrucken der drei Hauptfarbentöne gelb, blau und roth mittelst Lichtdruck jeder färbige Gegenstand färbig zur Darstellung gebracht werden kann, und bediente sich zur Erreichung dieser Lichtdruckplatten dreier Negative, welche er durch Farbenzusätze zum Collodium und den hiezu passenden, färbigen Diaphragmagläsern herstellte. Später wurden Versuche gemacht, färbige Drucke durch Combination von Lichtdruck und Photolithographie zu bekommen, welche brauchbare Resultate ergaben, allein bezüglich der Feinheit und Richtigkeit der Farbe und Zeichnung manches zu wünschen übrig ließen. — In neuerer Zeit wurden günstige Resultate durch Anwendung des photographischen Farbenlichtdruckes erreicht. Es werden von dem zu reproducierenden Bilde 6—8 Negative, mittelst orthochromatischer Platten und den entsprechend gefärbten Gläsern vor dem Objectiv (Farbenfiltre), gemacht oder man fertigt nach dem Original nur ein orthochromatisches Negativ an, macht hievon ein Glaspositiv und von diesem die nöthigen Negative, deckt dann auf dem Negativ je nach Bedürfnis das zu viel gekommene und daher störende in der Farbe ab, macht davon Lichtdruckplatten und druckt die Farben in entsprechender Ordnung nur mittelst Lichtdruck übereinander, und zwar je nach dem Charakter des Bildes in der nothwendigen Aufeinanderfolge.

Zinkhochätzung nach photographischen Aufnahmen von Strichzeichnungen und Autotypie für Halbtonbilder; nach photographischen Aufnahmen nach der Natur oder Gemälden etc. Für Vervielfältigung mit der Buchdruckerpresse geeignet.

Die besten Abdrücke erhält man auf sog. gestrichenen Papieren (Kreide-Leimschicht). Obwohl die Abdrücke zumeist etwas hart aussehen und eine vollkommene Wiedergabe der Halbtöne nicht erreichbar ist, so bedeutet doch die Autotypie einen großartigen Fortschritt in den Reproductionsverfahren, da damit die Illustrationsfähigkeit für die verschiedensten Werke, Journale, Preisverzeichnisse etc. einen ungeahnten Aufschwung gewonnen hat.

Für die Wiedergabe eines hellfärbigen Bildes eignet sich die Chromotypographie, bei welcher vorerst von einem orthochromatischen Negativ eine Copie hergestellt wird; darnach wird für die Kraftplatte ein autotypisches Cliché angefertigt. Von diesem werden Abdrücke gemacht, welche mit Tusche, Kreide oder Bleistift zum Zweck der Herstellung autotypischer Clichés Verwendung finden. — Mit Hilfe der orthochromatischen Photographie ist es möglich, von einem Original drei Aufnahmen zu machen, wovon die eine kein Gelb (gewöhnliche Platte), die zweite kein Purpurroth (Eosinplatte mit Gelbfilter), und die dritte kein Grünlichblau (Cyaninplatte mit Gelbfilter) wiedergibt. Nach diesen Negativen fertigt man drei autotypische Clichés an und druckt selbe mit Gelb, mit Krapplack (statt Purpur) resp. mit Pariserblau (statt Grünlichblau) und erhält praktisch gut verwendbare Resultate, obwohl Fehler in der Farbenwiedergabe nicht zu vermeiden sind. Dieser Dreifarbendruck ist nicht nur autotypisch, sondern auch mittelst Lichtdruck ausführbar. Nachdem Grau nur schwer mittelst des Dreifarbendruckes erreichbar ist, so ist häufig die Anwendung einer vierten, grau zu druckenden, autotypischen Druckplatte (Negativ mit Eosin-Cyanplatte ohne Gelbscheibe) nothwendig.

Photogalvanographien für Hoch- und Tiefdruck sind insbesonders für Kartenwerke sehr geeignet.

Digitized by Google

Die Heliogravure für Halbton- und Strichbilder gibt vorzügliche Kunstdrucke; sie werden mittelst der Kupferdruckhandpresse hergestellt. Die Heliogravuren werden auf theuren, ungeleimten und gefeuchteten Papieren hergestellt; man erkennt sie dadurch sehr leicht, dass sie durch einen Eindruck im Papiere, welcher von der Kupferplatte herrührt, umrahmt erscheinen. Die Heliogravureplatten gestatten vielfache Retouche und zeigen eine hohe Modulationsfähigkeit; man braucht zur Herstellung von 100 Drucken mindestens zwei Arbeitstage. Es ist zwar das vollkommenste, jedoch auch kostspieligste Reproductionsverfahren.

Die Heliogravure gestattet die Herstellung färbiger Bilder bei einmaligem Druck. Zu dem Zwecke wird die heliographische Platte vor jedem Druck mit Hilfe von Tampons, Pinsel und Hand mit verschiedenen Firnisfarben nach der Vorlage eingefärbt und dann der Abdruck erzeugt. Dieselben zeigen bei künstlerischer Durchführung der Arbeit einen ausgezeichneten Effect. Das Verfahren wurde zuerst von Goupil in Paris angewendet; in Wien erzeugen Blechinger und Leykauf solche heliographische Bilder in Farben in hoher Vollendung.

Die Leimtypie von Husnik gehört zu den mechanischen Hochdruckverfahren und besteht darin, Chromatgelatineschichten unter Negativen in Strich- und Netzmanier zu belichten, dann auf passende Unterlagen zu befestigen und von der belichteten Seite mittelst Reibung und Anwendung von Salzen, welche die Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur auflösen, zu entwickeln.

In Folgendem werden die Metalle und deren Verbindungen nach ihrem chemischen Verhalten in sieben Gruppen getheilt und die photographisch wichtigsten Metalle ausführlich besprochen.

1. Alkalimetalle.

(K, Rb, Cs, Na, Li.)

Die Alkalimetalle K, Rb, Cs zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, Natrium verhält sich eigenartiger und das Lithium bildet den Übergang zu den alkalischen Erden. Sie bilden leichte, weiche, weißglänzende Metalle, welche unter Petroleum aufbewahrt werden, da sie sich an der Luft sofort oxydieren. Wasser zersetzen sie mit Heftigkeit.

Kalium.

Kalium ist eines der kräftigsten Reductionsmittel. Im Sauerstoffstrome verbrennt es zu Kaliumdioxyd KO_2.

Kaliumhydroxyd KOH ist das stärkste Alkali, es entsteht durch Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Ätzkalk: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$; es wird im Großen aus Chlorkalium auf elektrolytischem Wege dargestellt: $2KCl + H_2O = 2KOH + Cl_2$. Kaliumhydrat bildet eine weiße, harte Masse, welche an der Luft infolge Wasseraufnahme zerfließt, gleichzeitig absorbiert es CO_2 und bildet damit K_2CO_3. Die wässrige Lösung ist als **Kalilauge** bekannt; bei dem spec. Gewicht 1·79 enthält sie 70% KOH, bei 1·67 60%, 1·52 50%, 1·4 40%, 1·29 30%. Die Kalilauge greift Glas- und Thongeschirre an, ist sehr ätzend und wirkt zerstörend auf thierische Stoffe wie Leim (Zusatz zur scharfen Ätze im Lichtdruck), Albumin, sie wirkt auf Fette verseifend.[1]) Sie muss

[1]) Siehe II. Th. Organische Chemie S. 46.

Digitized by Google

gut verschlossen aufbewahrt werden, man verwendet zum Verschlusse der Flaschen Kautschukstöpsel.

Bezüglich Verunreinigungen ist zu prüfen auf Thonerde, Metalle, Kieselerde, Schwefelsäure, Chlorid, Salpetersäure, Kohlensäure, Phosphorsäure. — Das krystallinische Kalium hydric. des Handels enthält etwa 74·4% KOH und entspricht der Formel $KOH + H_2O$.

Das Kaliumhydrat fällt aus Salzlösungen Metallhydrate, z. B. $Al_2(OH)_6$, $Zn(OH)_2$, $Fe_2(OH)_6$. Silber und Quecksilber werden als Oxyde gefällt. Es neutralisiert alle Säuren unter Bildung von Kaliumsalzen.

Die meisten alkalischen Entwickler bedürfen zur Entfaltung ihrer vollen Reductionskraft des Zusatzes einer laugenhaft reagierenden Substanz; zu dem Zwecke verwendet man zumeist Soda oder Natriumcarbonat, kräftigere Wirkung erreicht man mit Kaliumcarbonat und die energischeste Wirkung geben Natrium- und Kaliumhydroxyd; letztere werden daher zumeist zur Herstellung rapid wirkender Entwickler verwendet.

Da die Kalilauge auf Fette und Harze verseifend wirkt und sie in lösliche organische Salze überführt, so verwendet man einen Zusatz von Kalilauge zum Ablackieren von Negativen, z. B. 100 Theile Alkohol, 100 Theile Wasser, 10 Theile Ätzkali; natürlich genügt für derartige Zwecke ein 90%iger denaturierter Spiritus.

Kaliumnitrat KNO_3 (salpetersaures Kalium, Kalisalpeter) bildet farblose Krystalle von scharf salzigem Geschmacke, beim Erhitzen schmilzt das Salz und gibt schließlich Sauerstoff ab, wobei Kaliumnitrit KNO_2 zurückbleibt. Es kommt in gelblichweißen Stangen in den Handel und ist zerfließlich.

In der Photographie wird das Kaliumnitrit als Chlorabsorbierer behufs Herstellung haltbar gesilberter Albuminpapiere[1]) verwendet, indem man die gesilberten und gewässerten Albuminpapiere mit der Rückseite auf einem Bad von 5 Theilen Kaliumnitrit in 100 Theilen Wasser kurze Zeit schwimmen lässt.

Verwendung des Kaliumnitrat: Das Schießpulver besteht aus 75% Kaliumnitrat, 12% Schwefel und 13% Kohle. Der Process der Verbrennung des Pulvers geht hauptsächlich nach

[1]) Haltbar gesilbertes Albuminpapier: Man lässt das Albuminpapier zunächst auf einem Silberbade 1 : 10 eine Minute lang schwimmen, zieht es über einen Glasstab und legt es auf destilliertes Wasser; dann taucht man es nochmals in 2 anderen Wasserbädern unter und hängt es zum Trocknen auf. In diesem Zustande ist es wenig empfindlich und gibt flaue Bilder. Räuchert man es aber — am besten, durch in den Pressbausch eingestreutes, kohlensaures Ammoniak mit luftdichter Hinterlage, — so liefert es höchst brillante Bilder und tont sehr schön. Will man nicht räuchern, so kann man statt dessen nach Abney das gewaschene, sensibilisierte Albuminpapier auf einem 4—5%igen Bade von Kaliumnitrit oder nach neueren Versuchen von Na_2SO_3 Natriumsulfit schwimmen lassen. Die letztere Präparation ist weniger vergänglich und arbeitet kräftiger. Doch ist bei flauen Negativen in beiden Fällen Ammonikräucherung unentbehrlich, wenn man brillante Bilder haben will.

Digitized by Google

folgender Gleichung vor sich: $2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2$. Bei der Herstellung der für photographische Aufnahmen anwendbaren, bengalischen Weißfeuer wird Salpeter verwendet. Schnauss mischt 112 Theile Salpeter mit 42 Theilen Schwefelblumen und 12 Theilen schwarzem Schwefelantimon; nach anderen sind die Mischungsverhältnisse 6 : 2 : 1 oder 2 : 2 : 1 oder auch 4 : 2 : 1. Jeder Bestandtheil wird für sich gepulvert, getrocknet und dann erst die Bestandtheile der Feuerwerksätze mittelst Federfahne auf Papier gemischt, damit explosive Entzündungen vermieden werden. Zusätze von Realgar machen die Verbrennungsproducte giftig, chlorsaures Kalium macht die Gemenge explosiv. — In neuerer Zeit verwendet man für photographische Zwecke die Blitzpulver, z. B. 1 Theil Magnesium, 1 Theil Salpeter.

Kaliumnitrat zum Eisensulfat-Entwickler gefügt, gibt einen Entwickler für Collodionpositive (Ferrotypie), jedoch ist Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ als Zusatz besser, indem sich unlösliches Baryumsulfat $BaSO_4$ bildet, welches vom Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$ und Ferrosulfat $FeSO_4$ durch Filtration abgeschieden werden kann:

$$FeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 + BaSO_4.$$

Dieser Eisennitrat enthaltende Entwickler reduciert langsam, sicher, ohne Verschleierung und schlägt weißes, mattes Silber nieder.

Salpeter wird bei der Bereitung lithographischer Kreide zugesetzt, wodurch selbe an Härte und durch das gleichzeitig vorhandene Wasser auch an Elasticität gewinnt;[1]) Silbernitrat mit Salpeter zusammengeschmolzen gibt festere Stangen.

Ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Theil Schwefel, 1 Theil Sägespäne, gibt beim Entzünden eine so intensive Hitze, dass darin Silber und Kupfer sofort zum Schmelzen kommen. (Schnellfluss.)

Kaliumsulfid (Schwefelkalium). Im Handel findet sich die Schwefelleber, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumcarbonat entsteht und aus einem Gemenge der Verbindungen K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5 nebst Kaliumcarbonat und sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen besteht. Sie bildet eine bräunliche und etwas grünliche Masse, die an der Luft zerfließt und CO_2 absorbiert, wobei ein Theil des Schwefelkaliums unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in kohlensaures Kalium verwandelt wird; es absorbiert auch leicht den Sauerstoff und verwandelt sich allmählich immer mehr in unterschwefligsaures und schwefelsaures Kalium, daher die Photographen mit der Lösung dieser Masse mitunter bei der Fällung des Silbers aus den alten Fixierbädern zu keinem Resultate kommen, es sind eben in diesem Falle die wirksamen Bestandtheile (die Kaliumsulfide) schon zu sehr oxydiert. $2K_2S + H_2O + 2O_2 = K_2S_2O_3 + 2KOH$. Die Schwefelleber soll nicht in Vorrathslösungen angesetzt werden. Die Schwefelleber ist im festen Zustande in gut

[1]) Weishaupt: Gesammtgebiet des Steindrucks.

Digitized by Google

schließenden Gefäßen, vor Zutritt der Luft und Feuchtigkeit geschützt, aufzubewahren. Die reine Schwefelleber ist in etwa 2 Th. Wasser vollkommen löslich, die schlechtere Sorte hinterlässt einen kleinen schwärzlichen Rückstand.

Zum Zwecke der Fällung des Silbers aus den Fixierbädern verwendet man eine Lösung von 100 *g* Schwefelleber im 300 cm^3 Wasser. Man setzt die klare Lösung allmählich unter Umrühren zu den gesammelten Fixierbädern, von denen man etwa $^1/_{50}$ zurückbehält. So lange sich nach dem Umrühren der Niederschlag noch gut von der Flüssigkeit trennt, kann man noch mehr Schwefellösung zusetzen; man hört mit dem Zusatze auf, bevor das Fixierbad trübe zu werden beginnt; nun schüttet man das zurückbehaltene Fixierbad zu, rührt tüchtig um und lässt absetzen.

Kaliumhydrosulfid KSH erhält man durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff: $KOH + H_2S = H_2O + KSH$; gibt man dazu dasselbe Volumen Kalilauge, so erhält man **Einfach-Schwefelkalium**: $KSH + KOH = K_2S + H_2O$.

Kaliumsulfat K_2SO_4; Kaliumdisulfat $KHSO_4$ gibt bei hoher Temperatur Schwefelsäure ab, wird daher zum Aufschließen verwendet. (Unter Aufschließen versteht man die Überführung eines Minerals in lösliche Stoffe.)

Kaliumsulfit K_2SO_3. Das neutrale Salz erhält man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine verdünnte, wässrige Lösung von Kaliumcarbonat bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht; es krystallisiert mit $2H_2O$, ist zerfließlich, beim Erhitzen gibt es SO_2 ab und verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelkalium, Kaliumsulfat und Kali; an der Luft geht es in Sulfat über. Das saure Salz **Kaliumdisulfit** $KHSO_3$ reagiert neutral und verliert an der Luft SO_2. Beim Erhitzen und Aufbewahren verwandelt es sich in Metasulfit $K_2S_2O_5$.

Bothamley[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Bisulfite schwer chemisch rein zu erhalten sind; sie sind durch Sulfate verunreinigt; Berthelot stellte vielfach vergebliche Versuche an, Kaliumbisulfit herzustellen. Die Erklärung liegt in der Thatsache, dass die Bisulfite, sobald sie sich bilden, in die Metabisulfite ($K_2S_2O_5 = K_2SO_3 + SO_2$) übergehen:

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

Diese Metabisulfite lassen sich auch in Krystallform erhalten und sind an der Luft beständig.

Kaliummetabisulfit $K_2S_2O_5$ wird durch Übersättigen starker, heißer Kaliumcarbonatlösung mit Schwefeldioxyd erhalten. Es ist im Wasser langsam löslich; riecht nicht nach SO_2 und ist an der Luft beständig. In wässrigen Lösungen zersetzt es sich zu schwefligsaurem Kalium und schwefliger Säure. Es wird wie das Natriumsulfit zur Conservierung von Pyrogalluslösungen empfohlen, welche es infolge des frei werden-

[1]) Eders Jahrbuch 1892.

Digitized by Google

den Schwefeldioxyds noch besser conserviert als das neutrale Natriumsulfit, jedoch wirkt es nicht günstig auf die Färbung der Negative und kann nur im Verein mit Natriumsulfit verwendet werden. Größere Mengen von Kaliummetabisulfit wirken stark verzögernd. Statt des Kaliummetabisulfits kann man zu den natriumsulfithaltigen Pyrolösungen etwas Citronensäure setzen und erhält sehr haltbare Entwicklungslösungen.[1])

Kaliumpersulfat KSO_4 wird unter dem Namen Anthion zur Zerstörung der letzten Spuren von Fixiernatron in der Photographie verwendet und kann bei dessen Anwendung der Waschprocess bei Negativen und Papiercopien abgekürzt werden. (Siehe S. 63.)

Kaliumchlorid KCl findet sich im Meerwasser und in gewissen Salzarten. Es bildet einen Hauptbestandtheil der Straßfurter Abraunsalze, krystallisiert in Würfeln und hat einen rein salzigen Geschmack. Es dient zur Darstellung anderer Kaliumsalze und in der Photographie zur Herstellung des Kaliumgoldchlorids.

Kaliumchlorat $KClO_3$ ist ein Salz von kühlend herbem Geschmacke; es gibt beim Erhitzen seinen Sauerstoff ab; mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Mit Schwefel und einigen Schwefelmetallen zusammengerieben explodiert es leicht. Ein Gemenge von 60 *g* Kaliumchlorat, 30 *g* Magnesiumpulver und 10 *g* Schwefelantimon gibt ein Blitzpulver, welches mit sehr großer Leuchtkraft verbrennt; man verwendet jedoch statt dieser explosiven Mischung andere Gemenge von Magnesium mit verschiedenen Salzen. Die Bestandtheile werden für sich pulverisiert und hierauf mittelst Federfahne am Papier gemengt. Das Anzünden geschieht mittelst eines an einer langen Stange befestigten Wachskerzchens.

Müller empfiehlt ein Gemisch von 3 Th. überchlorsaurem Kalium (oder Kaliumperchlorat $KClO_4$) 3 Th. Kaliumchlorat $KClO_3$ und 4 Th. Magnesiumpulver. Das Gemenge ist explosiv und darf nicht im Vorrath hergestellt werden. Die Verbrennungsdauer beträgt bei 1—4 *g* etwa $^1/_{20}$ Secunde; die Verbrennungsdauer ist somit sehr kurz. Bei dem Gebrauche von Blitzlichtlampen muss man dafür sorgen, dass nicht unverbrannte Reste der explosiven Mischung zurückbleiben, welche sich enventuell zusammenballen und bei einem nächsten Gebrauche zu einem Zersprengen der Lampe Veranlassung geben.

Kaliumperchlorat $KClO_4$ bildet wasserhelle Krystalle. Kaliumchlorit $KClO_2$ ist zerfließlich, Kaliumhypochlorit KClO (S. 69) riecht chlorähnlich, die im Handel vorkommenden Bleichlösungen (Eau de Javelle) werden durch Einwirken von Chlor auf Soda und Pottaschelösungen hergestellt; sie enthalten auch freie unterchlorige Säure. Eine Lösung von 30 Th. Eau de Javelle in 2000 Th. Wasser wurde zur Zerstörung des Fixirnatrons nach kurzem Waschen der fixierten Negative empfohlen.

---

[1]) A. Lainer: Säure in Pyrogallol-Entwicklern. (Phot. Corr. 1889. S. 209.)

Digitized by Google

Kaliumbromid KBr (M = 119) erhält man durch Erwärmen von Kalilauge mit Brom

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + 3H_2O + KBrO_3.$$

Die nach der Gleichung zusammengesetzte Lösung wird eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, wodurch das Kaliumbromid $KBrO_3$ zu Bromkalium reduciert wird:

$$KBrO_3 + 3C = KBr + 3CO.$$

Technisch gewinnt man es aus Bromeisen mit Kaliumcarbonat.

Das Salz krystallisiert wasserfrei, ist luftbeständig, sehr leicht löslich im Wasser (1 : 1·6), schwer löslich im Alkohol (1 : 750); Bromkalium (1 : 10) reagiert neutral, aber in festen Stücken mit Wasser befeuchtet und auf Lackmuspapier gelegt, deutlich alkalisch. Die gewöhnlichen Verunreinigungen (mitunter bis zu 30%) bestehen aus Kaliumcarbonat K_2CO_3 und Kaliumchlorid KCl; ersteres kann in vielen Fällen wegen seiner stark alkalischen Reaction sehr störend wirken. Bromsaures Kalium erkennt man nach Zusatz von Salzsäure an der Gelbfärbung durch Freiwerden von Brom. Die wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden. Auf eine Verunreinigung durch Jodid prüft man durch den Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung zu 5 cm^3 der Lösung 1 : 20 und Versetzen mit Chloroform, letzteres darf beim Umschütteln nicht violett gefärbt werden.

Bromkalium gibt mit Silbernitrat Bromsilber BrAg:

$$AgNO_3 + KBr = KNO_3 + AgBr.$$

Auf dieser Reaction beruht die Anwendung des reinen Bromkaliums bei der Darstellung von Gelatine-Emulsionen.

Bromkalium in wässriger Lösung (1 : 10) dient beim Entwicklungsprocess der Trockenplatten als Verzögerer, außerdem wirkt es auch schleierwidrig und gibt bei richtiger Anwendung Brillanz der Negative. Interessant ist die ungleiche Wirkung bei verschiedenen Entwicklern, worauf bei dem Gebrauche zu achten ist, z. B. beim Rapid-Hydrochinon-Entwickler veranlassen 6 cm^3 KBr 1 : 10 auf 60 cm^3 Entwickler noch keine Wirkungslosigkeit des Entwicklers, während beim Oxalatentwickler und beim Pyro-Soda-Entwickler schon bei Anwendung von 6 Tropfen die Entstehung eines normalen Bildes verhindert wird; auch bei Metol wirkt Bromkalium wenig zurückhaltend.

Kaliumjodid KJ erhält man durch Zusammenreiben von Jod und Eisenfeile unter Wasser; zu der Lösung des gebildeten Jodeisens wird noch Jod, dann Kaliumcarbonat zugesetzt; hiebei wird Eisenoxyduloxyd Fe_2O_3FeO gefällt, es entweicht Kohlendioxyd und in der Lösung befindet sich Jodkalium.

Digitized by Google

Es bildet große, weiße, wasserfreie Würfel und ist im Wasser leicht löslich (1 : 0·7); in feuchter Luft ist es zerfließlich, besonders wenn es durch Kaliumcarbonat verunreinigt ist. Die Lösung ist lichtempfindlich, sie wird dabei durch Ausscheidung von Jod gelblich; ebenso wenn freie Säuren zugegen sind. Es kommt verunreinigt durch KJO_3, K_2CO_3, K_2SO_4, KCl und Chloreisen in den Handel.

Jodkalium findet als Jodierungssalz im Collodionprocess Anwendung:

$$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3.$$

Es ist zum Jodieren von Collodien geeignet, welche nicht lange aufbewahrt zu werden brauchen. Ist das Jodkalium mit Kaliumcarbonat verunreinigt, so werden die Collodien rasch dünnflüssig und vorhandene Cadmiumsalze werden als weißes Cadmiumcarbonat gefällt.

Eine wässrige Jodkaliumlösung löst viel Jod auf; man verwendet diese Jodlösung als Verstärker im Collodionprocess; das Silber der Negative wird durch das Jod in Jodsilber AgJ umgewandelt und gibt mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium schwarzes Schwefelsilber Ag_2S. Eine Jodkaliumlösung (3 : 100) mit Quecksilberchlorid (1 : 100) gemischt, gibt Quecksilberjodid HgJ_2, welches sich in der Jodkaliumlösung unter Bildung eines Doppelsalzes HgJ_2 2KJ löst. Ein zu verstärkendes Negativ wird durch diese Lösung unter Bildung von Jodsilber JAg und Quecksilberjodür HgJ schwarzbraun gefärbt und sehr dicht.

Einen haltbaren, langsam wirkenden Abschwächer erhält man, wie Verfasser fand, durch Auflösen von

Jodkalium . . . . . 10 *g*
in Fixierbad (1 : 4) . . . . 1000 cm^3.

Die Abschwächung geht sehr allmählich und sicher vor sich, ohne dass die zarten Details verloren gehen.

Nach Verlauf einer Stunde ist bereits eine sehr merkliche Wirkung ersichtlich, die immer mehr und mehr fortschreitet, so dass nach Verlauf von 8—10 Stunden selbst dichte Schleier verschwinden. Die Gelatineschicht wird in dem Abschwächer nicht gelockert, im Gegentheile, es macht sich eine Härtung derselben bemerkbar.[1])

Auch Eisen-, Kupfer- und Quecksilberchlorid einem Fixierbad zugesetzt, wirken abschwächend; es sind jedoch diese Zusätze infolge eintretender Reactionen mit dem unterschwefligsauren Natrium weniger einfach verwendbar als die Lösung von 1 *g* Jodkalium in 100 cm^3 Fixierbad.

Die Auflösung größerer Mengen Jodkaliums erwies sich zwecklos, eher könnte man den Zusatz von Jodkalium verringern, da selbst 0·1 *g* Jodkalium in 100 cm^3 Fixierbad gelöst, noch abschwächend wirkt.

Als rasch wirkende Abschwächungen sind wohl die mit rothem Blutlaugensalz und mit Kaliumferrioxalat am meisten in Verwendung.

Eine sehr rasche und höchst intensive Abschwächung erreicht man, wenn man ein stark verschleiertes Negativ zuerst in eine verdünnte

[1]) A. Lainer: Abschwächen von Negativen mit Jodkalium. (Phot. Corr. 1894.)

Digitized by Google

Lösung von rothem Blutlaugensalz legt und hierauf in das Fixierbad gibt und die Tasse rasch bewegt. Um Flecken infolge ungleichmäßiger Abschwächung zu vermeiden, ist ein kurzes Abspülen vor dem Fixieren empfehlenswert.

Bei Vergrößerungen auf Bromsilberpapieren macht sich nicht selten das Bedürfnis geltend, einzelne Theile des Bildes vollständig abzuschwächen, entweder um ein reines Weiß an der betreffenden Bildstelle zu erhalten oder um an dieser Stelle irgend einen Gegenstand einzuzeichnen etc.

Mit den gewöhnlichen Abschwächungsmitteln gelingt die totale Abschwächung nicht sehr vollständig, zum Theile infolge der zu geringen Energie derselben, andererseits weil leicht unliebsame Färbungen der Papierfaser eintreten.

Einzelne Punkte, Linien und auch größere Flächen können auf folgende Weise total abgeschwächt werden. Man löst in wenig Wasser etwas Jodkalium und setzt mehrere Jodkrystalle zu, welche sich alsbald auflösen. Die Lösung wirkt um so intensiver, je mehr Jod sie gelöst enthält.[1])

Die wegzubeizenden Partien des trockenen Bromsilberdruckes oder des Negatives werden mittels Pinsel oder Feder mit der Jodlösung behandelt; die betreffenden Stellen bleichen in kürzester Zeit aus, indem sich Jodsilber bildet, welches in Fixiernatron löslich ist.

Man fixiert kleinere Partien derart aus, dass man eine Fixiernatron-Lösung (1:4) mittels Pinsel oder Schwamm aufträgt und einwirken lässt, bis die Bildstelle vollkommen weiß, resp. glasblank erscheint. Wurden größere Stellen einer Bromsilbercopie wie z. B. der Himmel, in Jodsilber übergeführt, so empfiehlt es sich, das ganze Blatt in das Fixiernatron zu legen.

Nach dem Fixieren wird das Bild gründlich mit Brunnenwasser gewaschen.

Man kann in der erwähnten Weise genau die Contouren einhalten. Die Gelatine wird dabei nicht gelockert, vielmehr gegerbt. Auch alkoholische Jodlösungen sind verwendbar, doch ziehe ich wässerige Lösungen vor, z. B. 2 *g* Jodkalium, gelöst in 2 cm^3 Wasser, dazu kommen soviel Jodkrystalle, dass die Lösung dunkelbraun erscheint. Die Lösung ist haltbar. Sie kann nach Bedarf noch verdünnt oder auch mit Glycerin versetzt werden, um ein rasches Eindringen in der Bildschicht zu veranlassen und das Eintrocknen zu verhindern.

Zur Verstärkung von Negativen empfiehlt Kröhnke ein Bad von 1 Th. einer Jodlösung (1 Th. Jod und 2 Th. Jodkalium in 10 Th. Wasser) in 100 Th. Wasser, bis das Negativ dunkelgelb aussieht, dann wässert man das Negativ aus und übergießt mit folgender Lösung: 1 Th. Schlippe'sches Salz, 100 Th. Wasser und einige Tropfen Ätznatron (1:10); das Negativ wird braun; die Verstärkung ist ausgiebiger als mit Quecksilber und liefert klare Schatten.

Kaliumjodid wird auch zu Gelatineemulsionen behufs Bildung von etwas Jodsilber neben Bromsilber verwendet, da Jodsilber schleierwidrig wirkt und eine Jodbromemulsion längere Entwicklung und bei der Exposition einen großen Spielraum gestattet. Platten, welche viel Jodsilber enthalten, fixieren langsam.

[1]) A. Lainer: Über totale Abschwächung einzelner Partien auf Bromsilberdrucken oder auf Negativen. (Phot. Corr. 1894.)

Digitized by Google

Kaliumfluorid KFl erhält man durch Auflösen von Kaliumcarbonat in Flussäure. Die wässrige Lösung greift Glas an und macht es matt. Mit Flussäure gibt es saure Salze KFl . HFl.

Kaliumcyanid oder **Cyankalium** KCN kann durch Erhitzen von 8 Th. gelben Blutlaugensalz mit 3 Th. kohlensaurem Kalium dargestellt werden.

Es bildet sich hiebei Cyankalium, cyansaures Kalium und Eisen. Setzt man während des Schmelzens Kohle zu, so erhält man ein von Cyansäure freies Salz, welches aber mit Kohle verunreinigt ist. Kochender Alkohol löst nur das Cyankalium und lässt es in der Kälte wieder fallen. Cyankalium gemischt mit Cyannatrium bildet sich auch sehr rein durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelben Blutlaugensalz mit metallischem Natrium. Cyankalium kommt in durchscheinenden krystallinischen Stücken in den Handel. Sie riechen stark nach Blausäure, welches durch das Kohlendioxyd aus der Luft in Freiheit gesetzt wird. Es ist im Wasser leicht löslich.

Die Lösung erleidet leicht eine Zersetzung in Ammoniak NH_3 und ameisensaures Kalium:

$$KCN + 2H_2O = \underset{\underset{H}{|}}{COOK} + NH_3.$$

Beim Schmelzen reduciert es viele Metalloxyde. Es ist außerordentlich giftig.

Cyankalium bildet mit Gold- und Silbercyanid lösliche Doppelsalze, welche zum Vergolden und Versilbern verwendet werden.

Solche Doppelcyanide bilden sich, wenn man z. B. zu der Lösung von Silbernitrat Cyankalium gibt; anfangs entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Cyansilber CNAg, welcher sich bei weiterem Zusatz von Cyankalium auflöst:

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$
$$AgCN + KCN = AgCN \,.\, KCN.$$

Diese Doppelsalze entstehen auch, wenn man AgCl, AgBr, AgJ in Cyankalium auflöst:

$$AgJ + 2KCN = KJ + AgCN \,.\, KCN.$$

Letzterer Process findet in der Photographie, bei der **Fixierung im Collodionverfahren** Anwendung, um das Jodsilber und Bromsilber aufzulösen; bei längerer Einwirkung des Cyankaliums wird auch das Silberbild angegriffen und selbst ein leichter Schleier zum Verschwinden gebracht:

$$2Ag + 4KCN + H_2O = 2AgCN \,.\, KCN + 2KOH.$$

Das Cyankalium für sich und im Verein mit Quecksilberchlorid und Jodkalium wird zum Abschwächen von zu kräftigen Bromsilbergelatine-Negativen verwendet.

2·5 *g* Quecksilberchlorid, 2·5 *g* Soda, 5 *g* Cyankalium 1000 Wasser, oder 5 *g* Cyankalium, 2·5 *g* Jodkalium, 2·5 *g* Quecksilberchlorid in 1000 Wasser.

Digitized by Google

Negative für die Autotypie zeigen nach der Aufnahme stets eine zu wenig scharfe Begrenzung des Rasters; der Kern ist zu dicht und die Ränder erscheinen verschwommen; man schwächt daher diese Negative mit einer Lösung von Cyankalium und Jod ab, weil damit das zarte metallische Silber gelöst wird und so der Raster geschärft wird; mit einer nachfolgenden Verstärkung erhält man dann eine gleichmäßige Deckung aller Linien.

Eine sehr wichtige Rolle spielt Cyankalium in der Galvanotechnik. Nur reines Cyankalium mit krystallglänzendem Bruche (frei von Pottasche) soll für größere Silber-, Kupfer-, Messing- und Zinkbäder verwendet werden, weil es die Bäder nie verdickt, während billige, also unreine Cyankaliumsorten die Lösungen mehr weniger bald unbrauchbar machen.

Auch Zink, Eisen, Nickel, Kupfer werden vom Cyankalium unter Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst:

$$Zn + 4KCN + H_2O = Zn(CN)_2 \cdot 2KCN + 2KOH + H_2.$$

Cadmium, Silber, Kupfer lösen sich bei Zutritt der Luft; Zinn, Quecksiber und Platin werden nicht angegriffen.

Das Cyankalium des Handels enthält mitunter nur 25%, 60% KCN. Um es auf seinen Gehalt zu prüfen, tröpfelt man in eine gewogene Quantität des Salzes eine titrierte Silberlösung, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. 17 *g* Silbernitrat entsprechen dann 1·3 *g* Cyankalium.

Schwefelcyankalium oder **Rhodankalium** (KCNS) wird durch Schmelzen des Blutlaugensalzes mit Schwefelleber erhalten; es ist ein weißes Salz, ist giftig, zerfließt an der Luft, löst sich leicht im Wasser und Weingeist und färbt Eisenoxydlösungen blutroth. Mit Silberlösungen gibt es einen weißen Niederschlag von Rhodansilber AgCNS, der sich im Überschuss des Rhodankaliums zu einem Doppelsalze auflöst, das durch viel Wasser zersetzt wird. Ebenso löst Rhodankalium AgCl, AgBr und AgJ, es wurde daher als Fixiermittel verwendet, ebenso das Schwefelcyanammonium NH_4CNS. Letzteres Salz findet zur Herstellung des Rhodangoldbades Verwendung, welches die reichste Tonabstufung je nach der Dauer des Tonens gestattet, aber viel Gold verlangt. Durch Kaliumpermanganat wird Rhodankalium in saurer Lösung zu Schwefelsäure und Blausäure oxydiert; in alkalischer Lösung entsteht Kaliumsulfat und Kaliumcyanat.

Nach Demoll badet man überexponierte Landschaftsaufnahmen 1 Minute in einem Bade von Rhodankalium im Vereine mit KBr (10 *g* KCNS + 10 *g* KBr + 200 H_2O). Spült dann ab und entwickelt mit Rapid-Hydrochinon.[1])

Folgendes Bad soll auch die eventuelle Gelbfärbung der Negative nach Hydrochinon entfernen: 400 H_2O, 100 Fixiernatron, 12 Rhodan(kalium)ammonium, 30 Alaun; nach einigen Tagen setzt man 15 cm^3 Goldchloridlösung (1 : 100) zu. Anwendung des Bades $^1/_2$ Stunde.

Kaliumphosphate; Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) leicht löslich; Dikaliumphosphat (K_2HPO_4) zerfließlich; Trikaliumphosphat (K_3PO_4) entsteht beim Schmelzen von Phosphorsäure mit einem Überschusse an Kaliumcarbonat; letzteres wird beim Kaltent-

[1]) Phot. Arch. 1892.

Digitized by Google

wicklungsprocess der Platinotypie verwendet (Oxalatphosphat-Entwickler, 10 *g* Kaliumoxalat, 50 *g* Kaliumphosphat, 1000 Wasser). Im Goldbade für Celloidinpapier soll es das Entstehen schwarzvioletter Töne veranlassen.

Kaliwasserglas ($K_2Si_4O_9$) entsteht beim Schmelzen von 43 Th. Quarz mit 3 Th. Pottasche und 3 Th. Holzkohlenpulver. Es bildet eine durchsichtige, glasartige Masse, welche im Wasser löslich ist. Die concentrierte Lösung trocknet an der Luft zu einer glasartigen, später undurchsichtig werdenden Masse ein. Durch Säuren wird es zerlegt unter Abscheidung gallertiger Kieselsäure.

Das Kali- sowie auch das Natronwasserglas findet Verwendung zur Fixierung der Farben in der Stereochromie, zum Feuerfestmachen brennbarer Gegenstände (Holz, Papier), zum Seifensieden etc., in der Photographie als Bindemittel zwischen Gelatineschicht und Glas, sowie beim Lichtdruck in Mischung mit Bier, Albumin etc. und bei der Herstellung von Gelatine-Emulsionsplatten; im letzteren Falle bezweckt es auch ein leichteres Fließen der Emulsion. Im Lichtdruck wird das Natronwasserglas vorgezogen, doch wird auch Kaliwasserglas (60) gemengt mit Ätznatron ($1^1/_2$—2) und Bier (500) empfohlen.

Kieselfluor-Wasserstoffsäure (H_2SiFl_6) erzeugt in Kaliumsalzen einen Niederschlag von Kieselfluorkalium (K_2SiFl_6) von gallertartigem Aussehen.

Kaliumcarbonat K_2CO_3, Pottasche. Aus concentrierten, wässrigen Lösungen krystallisiert es mit $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser, welches es beim Erhitzen verliert (calcinierte Pottasche). Reines Kaliumcarbonat ist sehr zerfließlich und im Wasser sehr leicht löslich und stark alkalisch; früher wurde es durch Glühen von Weinstein (Sal tartari) dargestellt; jetzt wird es zumeist aus Kaliumchlorid durch vorherige Überführung in Kaliumsulfat nach dem Leblancprocess gewonnen. Die gewöhnlichen Sorten sind durch Chloride, Sulfate, Thonerde etc. verunreinigt. Manche Sorten sind mit Soda vermischt und hinterlassen beim Auflösen im Wasser (90:200) viel von einem salzartigen, körnigen Rückstand. Kohlensaures Kalium findet in Entwicklern[1]) statt der Soda Verwendung. Solche Entwickler wirken kräftiger als Sodaentwickler, greifen aber auch die Gelatineschichte der Platten stärker an; daher ist die Anwendung eines gerbenden Fixierbades, welches außerdem auch auf die Färbung vortheilhaft einwirkt, angezeigt. Da es der Chromatgelatine Chrom entzieht, so wirkt es in verdünnter Lösung auf Pigmentbilder abschwächend.

[1]) Pyro-Pottasche-Entwickler: A) 100 *cm*³ Wasser, 25 *g* Natriumsulfit, 3—4 Tropfen concentrierte Schwefelsäure, 10 *g* Pyrogallussäure. Diese Lösung ist mehrere Monate haltbar; B) 200 *cm*³ Wasser, 90 *g* Pottasche, 25 *g* Natriumsulfit. Vor dem Gebrauche mischt man 100 *cm*³ Wasser, 3 *cm*³ Pyrolösung (A) und 3 *cm*³ Pottaschenlösung (B). Dieser Entwickler kann für Momentaufnahmen noch mit Wasser verdünnt werden; die Dauer der Entwicklung verlängert sich dann auf 10—30 Minuten.

Digitized by Google

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des Kaliumcarbonats entsteht das primäre Kaliumcarbonat $KHCO_3$; letzteres wird gewöhnlich doppeltkohlensaures Kalium genannt. Es löst sich in 3—4 Th. Wasser und zeigt neutrale Reaction.

Kaliummetasilicat K_2SiO_3 entsteht, wenn man Kieselerde mit Kaliumcarbonat zusammenschmilzt; es bildet eine glasartige Masse, welche an feuchter Luft Wasser anzieht und zerfließt. Aus der Luft nimmt es Kohlendioxyd auf und verwandelt sich allmählich in eine Gallerte von Kieselsäure, welche nach und nach eintrocknet und so hart wird, dass sie Glas ritzt.

Analytische Reactionen: Charakteristisch für die Kaliumsalze ist ihre Eigenschaft, die Flamme blauviolett zu färben; betrachtet man eine Kaliumflamme durch ein blaues Kobaltglas, so erscheint sie carmoisinroth. — Platinchlorid fällt gelbes Kaliumplatinchlorid. — In neutralen Lösungen erzeugt saures, weinsaures Natrium einen körnig-krystallinischen Niederschlag von saurem, weinsauren Kalium; Kieselfluor-Wasserstoffsäure fällt durchscheinendes Kieselfluorkalium.

Rubidium Rb sp. G 1·522 ist sehr verbreitet, als Begleiter des Kaliums im Carnallit. Es ist ein silberweißes Metall, welches an der Luft schon beim kräftigen Drucke zwischen Filterpapier entflammt. Verbindungen: RbO_2, RbOH ist eine noch stärkere Base als KOH, RbBr, $RbClO_4$ Rb_2CO_3 ist sehr ätzend.

Cäsium Cs ist ein sehr seltenes Element, findet sich in den Mineralien Castor und Pollux (Cäsiumaluminiumsilicate) sp. G. 1·88.

Ammonium.

Das Ammonium NH_4 — verhält sich wie ein dem Rubidium sehr ähnliches Alkalimetall. Es vermag mit Säuren Salze zu bilden und findet sich in wässrigen Lösungen derselben in freiem Zustande; mit Quecksilber gibt es ein Ammoniumamalgam, welches eine geringe Beständigkeit besitzt.

Ammoniumhydroxyd NH_4OH ist unbeständig, ersetzt man aber die Wasserstoffatome durch org. Stoffe, z. B. Methyl, Äthyl, so erhält man org. Ammoniumbasen, welche stark ätzend und dem Rb.OH sehr ähnlich sind.

Ammoniumnitrit NH_4NO_2 bildet eine zerfließliche Krystallmasse und ist sehr unbeständig.

Ammoniumnitrat NH_4NO_3. Benützt man die Haloidsalze des Ammoniaks zum Jodieren des Collodiums, so bildet sich im Silberbad Ammoniumnitrat. Es ist im Wasser leicht löslich u. zw. unter sehr starker Temperaturerniedrigung. Beim Erhitzen schmilzt es und zerfällt in H_2O und Stickoxydul. Es wird in der Pulverfabrication statt des Salpeters verwendet. Salpetersaures Ammoniak ist ein Lösungsmittel des Silberoxyds. 1 *g* Magnesiumpulver und 0·5 *g* Amoniumnitrat gut getrocknet und pulverisiert, geben ein rauch-

Digitized by Google

schwaches Blitzpulver, welches zu Interieuraufnahmen gut verwendbar ist.[1])

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ **Schwefelammonium** stellt farblose Krystalle dar. Die wässrige Lösung erhält man, wenn man wässriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff SH_2 sättigt und dann dieselbe Menge Ammoniak hinzusetzt.

Ammoniumhydrosulfid NH_4HS. In wässriger Lösung erhält man es durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich beim Stehen an der Luft gelb, indem Ammoniumpolysulfide entstehen. Dieses gelbe Schwefelammonium dient zu analytischen Zwecken. In der Photographie verwendet man das Ammoniumsulfid, behufs Erzeugung von schwarzem Schwefelsilber Ag_2S bei der Verstärkung, in der analytischen Chemie zur Fällung jener Schwermetalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen werden, z. B. Fe, Co, Ni, Mn, Zn etc.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ bildet leicht lösliche, stark alkalisch reagierende Krystalle. Es wurde als Zusatz zum Pyrogallol-Ammoniakentwickler statt Na_2SO_3 empfohlen; mit Soda oder Pottasche gibt es Ammoniak ab.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ entsteht beim Neutralisieren von Ammoniak mit Schwefelsäure, bildet farblose, beständige Krystalle. Es dient zur Darstellung verschiedener Ammoniumverbindungen.

Ammoniumpersulfat NH_4SO_4 wird als Abschwächer für Negative verwendet (S. 64).

Ammoniumthiosulfat (untersehwefligsaures Ammonium) $(NH_4)_2S_2O_3$ wurde als Fixiersalz für Trockenplatten und zur Herstellung gemischter Ton- und Fixierbäder empfohlen; es bildet jedoch zerfließliche Krystalle und wird $Na_2S_2O_3$ für genannte Zwecke vorgezogen.

Chlorammonium NH_4Cl Salmiak wird fast nur durch Sättigen des aus den Gasfabriken erhaltenen Ammoniakwassers mit Salzsäure dargestellt. Es stellt ein weißes Krystallpulver dar. Reinen Salmiak erhält man durch Sublimation; dieser ist farb- und geruchlos und besitzt einen scharf salzigen Geschmack. Er löst sich in 2·7 Th. kalten und im 1 Th. siedenden Wassers; 100 Th. Alkohol (0·929) lösen bei 8° 12·6 Th. und bei 56° 30·1 Th. Kocht man Salmiak mit Wasser, so entweicht etwas Ammoniak und die vorher neutrale Lösung wird schwach sauer.

Salmiak findet in der Photographie Verwendung bei der Darstellung von Chlorsilbergelatine-Emulsionen, zum Salzen der Albuminpapiere statt des Natriumchlorids, als Zusatz zu jodierten Collodien, welche dadurch farblos werden und kräftige Negative geben. In der Galvanoplastik dient es zum Ansetzen des Eisenbades (zum Verstählen) und des Nickelbades.

[1]) A. Lainer: Ein rauchschwaches Blitzpulver. (Phot. Corr. 1899.)

Digitized by Google

Bromammonium NH_4Br ist sehr leicht im Wasser löslich und bildet weiße Würfel, 1 Th. löst sich in 31·5 Th. Alkohol; es ist hygroskopisch. Bei langem Kochen mit H_2O zersetzt es sich unter Verlust von Ammoniak NH_3; es wird hauptsächlich zur Herstellung von Gelatineemulsionen verwendet. Verwendet man beim Pyrogallol-, Soda- oder Pottaschen-Entwickler statt BrK das Bromammonium als Verzögerer, so entstehen sog. **Grünschleier**, welche dichroitisch sind; es erscheinen nämlich die transparenten Stellen des Negativs in der Durchsicht roth, während das Negativ auf der Glasseite im reflectierten Lichte grün gefärbt ist. Das Bromammonium geht mit Carbonaten eine Umsetzung ein, wobei Ammoniumcarbonat entsteht: $2NH_4Br + K_2CO_3 = 2KBr + (NH_4)_2CO_3$; letzteres wird wieder unter Abgabe von NH_3 zersetzt.

Andere Ursachen des Grünschleiers sind in verdorbenen, alten Entwicklern, in der Herstellung der Emulsion etc. zu suchen. Gründlich wird er behoben, wenn man das Negativ in einer Lösung von 1 *g* BrK, 1 *g* Eisenchlorid Fe_2Cl_6 in 30 cm^3 H_2O badet, bis das Silber vollständig in Haloidsilber übergeführt ist, dann vollständig wäscht, mit salzsäurehaltigem conc. Alaunbad behandelt, wieder wäscht und nun solange mit dem Oxalat-Entwickler entwickelt, bis die Platte vollständig geschwärzt ist, dann wieder wäscht und fixiert.

Mitunter ist es verunreinigt mit Chlorsalzen, salpetersaurem Ammonium, Kalisalzen etc.

Jodammonium NH_4J ist ein sehr unbeständiges Salz, indem es leicht Jod abgibt und dadurch gelb wird; es ist zerfließlich und muss an einem dunklen Orte aufbewahrt werden. Es ist in 4 Th. Alkohol und 20 Th. Alkoholäther löslich. Verunreinigt ist es zuweilen mit $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$. Es wird als Jodierungssalz verwendet. Eine Verunreinigung von kohlensaurem Ammoniak macht Silberbad und Collodien alkalisch und gibt zur Schleierbildung Veranlassung.

Um Jodammonium vor Zersetzung zu schützen, gibt man in das gut zu verkorkende Glasgefäß ein in Fließpapier gewickeltes Stückchen Ammoniumcarbonat. Gegenüber dem früheren Verfahren, gelbes Jodammonium mit schwefliger Säure und Ammoniak zu behandeln, besitzt dieses den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit.

Die Darstellung für photographische Zwecke kann nach Weißenberger folgendermaßen geschehen: 10 *g* Jodkalium werden in 20 cm^3 Wasser gelöst und einer Lösnng von 4 *g* Ammoniumsulfat in 30 cm^3 Wasser zugefügt. Bringt man nun diese Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol auf 218 cm^3, so scheidet sich Kaliumsulfat als eine im Alkohol unlösliche Verbindung ab, und in Lösung bleibt Jodammonium. Diese Lösung enthält 4% JNH_4. — $2KJ + (NH_4)_2\,SO_4 = 2NH_4J + K_2SO_4$.

Rhodanammonium NH_4CNS bildet farblose, zerfließliche Krystalle, welche im Wasser sehr leicht löslich sind. Concentrierte Lösungen verflüssigen die Gelatine, schwächere Lösungen greifen ebenfalls die Gelatine an, wie man leicht an der Pockenbildung nach dem Tonen der Celloidincopien in Rhodangoldbädern ersehen kann; ein Zusatz von Alaun oder der Gebrauch gerbender Fixierbäder behebt diesen Fehler.[1]) (Siehe Fixierbäder.)

[1]) A. Lainer: Die Vermeidung der Pockenbildung bei Celloidinpapieren.

Digitized by Google

Das Rhodanammonium gibt mit Goldsalzen für Celloidinpapiere sehr verwendbare Tonbäder; die Copien werden darin vorerst oberflächlich fixiert, worauf die Tonung durch Braun bis Dunkelviolett erfolgt. Der Verbrauch an Gold ist ein höherer als bei den gemischten Ton- und Fixierbädern, aber die Bilder werden in dem Rhodantonbad sehr haltbar gegen Licht und äußere Einflüsse.

Reines Salz löst sich in absolutem Alkohol 1:10 klar auf; Verunreinigungen des Salzes mit Chlorid oder Sulfat lösen sich dabei nur unvollständig.

Zur Darstellung des Rhodanammoniums lässt man ein Gemenge von 1500 cm^3 conc. Ammoniaklösung, 200 cm^3 Schwefelkohlenstoff und 1500 cm^3 86%igen Weingeist einen Tag stehen; sodann destilliert man $^2/_3$ der Flüssigkeit ab. Das Destillat besteht aus Alkohol und wenig Rhodanammonium und kann zu neuer Darstellung verwendet werden. Den Rückstand verdampft man zur Krystallisation.

Ammoniumphosphat. Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ ist im Wasser leicht löslich; versetzt man die Lösung mit Phosphorsäure, so entsteht Monoammoniumphosphat $NH_4H_2PO_4$.

Ammoniumcarbonate. Das Ammoniumcarbonat des Handels ist das Ammoniumsesquicarbonat $(NH_4)_2CO_3 . 2NH_4HCO_3$, es bildet weiße, durchscheinende, an der Luft leicht undurchsichtig werdende Krystalle, die NH_3 abgeben und im Wasser ziemlich leicht löslich sind. — Es wurde zu Entwicklern, zum Reifen von Bromsilberemulsionen (Henderson), zum Räuchern von Silbercopierpapieren etc. empfohlen; wichtig ist es für analytische Zwecke, um Ca, Ba, Sr aus deren Lösungen in Form von Carbonaten zu fällen.

Amoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$ zersetzt sich an der Luft sehr leicht und verwandelt sich in obiges Carbonat. Ammoniumdicarbonat $NH_4 . H . CO_3$ fast geruchlos.

Analytische Reactionen: Ein Ammonsalz mit Natronlauge erwärmt, entwickelt Ammoniumdämpfe. Platinchlorid fällt gelbes Ammoniumplatinchlorid, weinsaures Natrium fällt saures, weinsaures Ammonium.

Natrium.

Natrium findet sich in vielen Gesteinen, wird aber bei der Verwitterung nicht wie die Kaliumsalze von den Pflanzen in so hohem Grade assimiliert, sondern wird durch die Flüsse dem Meere zugeführt, welches allmählich immer reicher an Chlornatrium wird; die Asche der Meerespflanzen sind daher reich an Natriumsalzen.

Metallisches Natrium verhält sich ähnlich dem Kalium, es wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums dargestellt. Es entzündet sich auf Wasser geworfen nicht, — wohl aber wenn es gleichzeitig mit Filterpapier in Berührung ist: $2H_2O + Na_2 = H_2 + 2NaOH$. An der Luft erhitzt, bildet sich **Natriumsuperoxyd** Na_2O_2, welches wegen seinen stark oxydierenden Eigenschaften Verwendung findet. Es bildet ein hellgelbes Pulver, welches in der Bleicherei Verwendung findet. In der analytischen Chemie kann es gemischt mit dem halben Gewichte Natriumcarbonat als Oxydationsmittel für Schmelzprocesse an Stelle von Salpeter oder Kaliumchlorat verwendet werden.

Digitized by Google

Natriumhydroxyd oder **Ätznatron** NaOH kann durch Einwirkung von Na auf Wasser hergestellt werden. Im Großen gewinnt man es durch Einwirkung von gelöschtem Kalk auf Soda oder direct als Nebenproduct der Sodafabrication.

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = 2NaOH + CaCO_3.$$

Das so erhaltene Ätznatron ist noch sehr unrein und bildet den billigen Laugenstein des Handels. In reinem Zustande bildet es eine weiße Masse; diese zieht an der Luft Wasser und Kohlendioxyd an und bedeckt sich mit einer Schichte von Natriumcarbonat. Die wässrige Lösung (**Natronlauge**) verhält sich wie die Kalilauge. Ätznatron findet im Lichtdruck Verwendung, ferner in alkoholisch-wässriger Lösung zum Ablackieren der Negative, gleichwie Kalilauge zum Auskochen der Kupferplatten, um sie von Fett und Druckfarbe zu befreien und die Druckplatte vor dem Einhängen in das elektrolytische Bad zu reinigen etc.

Natriumnitrat, Chilisalpeter ($NaNO_3$) reagiert neutral, ist hygroskopisch, dient hauptsächlich zur Darstellung der Salpetersäure; es wird als Zusatz zu silberarmen Positivsilberbädern verwendet. Hält man es mit metallischem Blei längere Zeit im Schmelzflusse, so entsteht Natriumnitrit $NaNO_2$, letzteres ist weniger zerfließlich als KNO_2.

Schwefelnatrium $Na_2S + 9H_2O$ bildet Krystalle, welche an der Luft zerfließen, sie sind farblos oder schwach röthlich. Diese Lösung ist in der Maßanalyse zur quantitativen Bestimmung des Silbers aus Fixiersalzlösungen sehr gut verwendbar, wie Verfasser zuerst publicierte. Auch das krystallisierte Natriumsulfhydrat $NaHS + 6H_2O$ findet zu ähnlichen Zwecken Verwendung. Schwefelnatrium wird auch in der Gerberei und Bleicherei verwendet. Die Lösungen oxydieren sich allmählich an der Luft.

Natriumsulfat (Glaubersalz) $Na_2SO_4 + 10H_2O$ bildet Krystalle, die an der Luft verwittern. Natriumdisulfat $NaHSO_4 + H_2O$ reagiert sehr sauer und dient in der Färberei als Ersatz für Weinstein; beim vorsichtigen Erhitzen geht es in Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ über.

Natriumsulfit Na_2SO_3. Das wasserfreie Natriumsulfit scheidet sich aus stark alkalischer Lösung des wasserhaltigen Sulfits bei gewöhnlicher Temperatur und aus neutraler Lösung beim Erwärmen aus; es entsteht ferner durch vorsichtiges Calcinieren eines Gemenges von Natriumcarbonat mit Schwefel an der Luft; es ist luftbeständig. Beim Übergießen mit Wasser backt es zusammen. — Sättigt man eine Sodalösung mit SO_2 und vermischt mit gleichviel Soda, so erhält man daraus Krystalle von $Na_2SO_3 + 7H_2O$, welche an der Luft verwittern und gleichzeitig oxydieren. Natriumsulfat, Carbonat, Chlorid, selbst unterschwefligsaures Natrium können das käufliche Natriumsulfit verunreinigen.

Digitized by Google

Dr. Bensemann hat festgestellt, dass das käufliche Natriumsulfit oft durch basisch dithionsaures Natrium $Na_2S_2O_6$ (bis zu 10%) und durch Sulfat (5%) verunreinigt ist. Dr. Andresen fand in den besten Sorten des käuflichen Salzes nur 80—90% Natriumsulfit; in den geringeren 70—75%, letztere enthalten zumeist auch Carbonate. In wässriger Lösung bildet sich an der Luft rasch Natriumsulfat Na_2SO_4; in offenen Schalen ist die Oxydation in 14 Tagen vollendet. Beim Verwittern an der Luft werden nur 4% des Sulfits oxydiert, und zwar zumeist zu Dithionat, weniger zu Sulfat.

Die Bestimmung des reinen kryst. Natriumsulfits in einer vorliegenden Qualität kann wie folgt durchgeführt werden: 12·7 Jod und 24 Jodkalium werden im Wasser gelöst und das ganze auf 1000 *cm*³ gebracht. Man pulvert etwas von dem zu prüfenden Natriumsulfit, trocknet das Pulver mit Fließpapier und löst 1 Theil davon im Wasser, so dass die Lösung 100 Volumina beträgt; 50 *cm*³ der Lösung werden mit 100 *cm*³ Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen frisch gekochter Stärkelösung (1 : 100) versetzt. Nimmt man reines Natriumsulfit mit der Formel $Na_2SO_3 + 7H_2O$ an, so entspricht selber das Moleculargewicht 252. Aus der Gleichung $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2JH$ ergibt sich, dass 252 Natriumsulfit $2 \times 127 = 254$ Jod äquivalent sind oder 1000 *cm*³ Jodlösung entsprechen $\frac{252}{2} = 12{\cdot}6\,g$ Natriumsulfit; oder 1 *cm*³ Jodlösung entspricht 0·0126 *g* Natriumsulfit. Man setzt nun der Sulfitlösung aus einer Burette so lange Jodlösung unter Schütteln zu, bis eben Blaufärbung der Stärke eintritt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung wird mit 0·0126 und mit 2 multipliciert und man erfährt wie viel $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 1 *g* Natriumsulfit vorhanden war.

Natriumsulfid reagiert alkalisch und löst sich leicht im Wasser (1 : 4), in Lösung wird es durch Jod zu Sulfat oxydiert. Die Natriumsulfitlösungen lösen Silberchlorid, Bromid und Jodid unter Bildung von Doppelsalzen.

Das saure, schwefligsaure Natrium oder Natriumbisulfit $NaHSO_3$ bildet trübe, Lackmus röthende Krystalle, welche an der Luft SO_2 abgeben und sich in Sulfat verwandeln, es ist ein kräftiges Reductionsmittel und führt Chromsäure in Chromoxyd, Eisenoxydsalze in Oxydulsalze über; das Natriumbisulfit bildet sich beim Ansäuren neutraler Sulfitlösungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Die Versilberung von Metallen auf kaltem Wege mittelst Natriumsulfit wird nach R. Kayser wie folgt durchgeführt: 1 *kg* zweifach schwefligsaures Natrium wird gelöst in 1000 *cm*³ destillierten Wassers, dazu kommt eine Lösung von 60 *g* Silbernitrat und 200 *cm*³ Wasser. Der Gegenstand aus Kupfer, Messing, Bronze, Eisen, Stahl, wird kurze Zeit in die Lösung getaucht, worin er sich bald versilbert und, hierauf spült man mit sodahaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ab und trocknet.

Es existiert auch ein Metasulfit $Na_2S_2O_5$, welches an der Luft Schwefeldioxyd abgibt und in Sulfit übergeht.

In der Photographie werden sowohl das wasserfreie, als auch das krystallisierte Natriumsulfit verwendet. Ersteres hat das Moleculargewicht 252; will man also in einem Recepte statt des

Digitized by Google

krystallisierten das wasserfreie Sulfit verwenden, so ist zu bedenken, dass letzteres im halben Gewichte denselben Gehalt an Na_2SO_3 hat; also braucht man von wasserfreiem Sulfit auch nur die halbe Menge des vorgeschriebenen, krystallisierten Quantums in Lösung zu bringen.

Das Natriumsulfit dient hauptsächlich als Zusatz zu den org. Entwicklungslösungen (Pyrogallol, Metol, Hydrochinon, Glycin etc.) um selbe zu conservieren, nämlich das Braunwerden durch Ausscheiden zu verhindern.

Das Natriumsulfit beeinflusst auch den Farbton der Negative, es verhindert das Auftreten gefärbter Silberniederschläge. Manche Entwicklungssubstanzen wie Pyrogallol, Eikonogen, Metol neigen in hohem Grade zum Braunwerden ihrer Lösungen, weniger Hydrochinon und Glycin; erstere brauchen mehr, letztere weniger Natriumsulfit für ihre Conservierung. Da Natriumsulfit auf Bromsilber lösend wirkt, so können bei größeren Quantitäten Natriumsulfit im Entwickler theilweise Fixierungen stattfinden; der in der Entwicklungstasse auftretende, zarte Silberniederschlag, welcher durch Salpetersäure leicht entfernt werden kann, deutet auf die Thatsache hin, und zeigt zugleich, dass in der Lösung selbst wieder sofort eine Reaction eintritt; bei lange Zeit währender Entwicklung macht sich infolge dessen auf den Platten auch ein färbiger Silberschleier bemerkbar.

Es ist für die Haltbarkeit des Entwicklers und für den schwarzen Farbenton des ausgeschiedenen Silbers von großer Wichtigkeit, stets nicht oxydiertes Natriumsulfit zu verwenden; auch ist zu beachten, dass in halbleeren Flaschen die Oxydation des Natriumsulfits immer mehr fortschreitet und damit schließlich bei der Entwicklung gefärbte Negative resultieren; durch Zusatz frischen Natriumsulfits lässt sich der Fehler mitunter wieder beheben, obwohl andererseits das vorhandene Natriumsulfat störend und verzögernd auf die Entwicklung wirken kann.

Statt des Natriumsulfits wurde auch Kaliummetabisulfit als Zusatz zu Entwicklern empfohlen, um selbe dauernder haltbar zu machen; einen ähnlichen Effect erreicht man durch Zusatz von Säuren zu den Entwicklern, um die alkalische Reaction des Natriumsulfits in eine neutrale überzuführen. Es ist ziemlich viel Säure[1]) nothwendig, um es dahin zu bringen, dass rothes Lackmuspapier in die Pyrosulfitlösung getaucht, nicht blau gefärbt wird.

Das Normalrecept des Pyro-Soda-Entwicklers[2]) schreibt auf 100 *g* Natriumsulfit 5—10 Tropfen Schwefelsäure behufs Neutralisation vor; ich benöthigte bei einer Handelssorte auf 100 *g* Natriumsulfit sogar 150 Tropfen, mit einer

---

[1]) A. Lainer: Säure in Pyrogallol-Entwicklern. (Phot. Corr. 1890.)

[2]) Eder's Jahrbuch, I. Theil, 1889. 100 *g* Natriumsulfit, 500 cm^3 Wasser 14 *g* Pyrogallol und 5—10 Tropfen Schwefelsäure; für eine Cabinetplatte werden 20 cm^3 Pyro-Lösung, 20 cm^3 Soda-Lösung (1 : 10) und 20 cm^3 Wasser gemischt.

Digitized by Google

anderen Sulfitsorte waren folgende Mengen Säuren nothwendig, um 27 *g* Natriumsulfit bis nahe zur Neutralisation zu bringen.

Weinsäure	1·5 *g*
Citronensäure	1·5 *g*
Oxalsäure	1 *g*
Glasige Phosphorsäure	$3^1/_2$ *g*
Schwefelsäure (1 : 3)	2 *cm*³
Eisessig (1 : 2)	2 *cm*³
Ameisensäure	3·2 *cm*³

Löst man 200 *g* Natriumsulfit in 380 *cm*³ Wasser, so erhält man 417 *cm*³ Sulfit. Je 60 *cm*³ derselben versetzte ich mit 20 *cm*³ einer Pyrogallussäure-Lösung 14 : 120 und mit einer der angegebenen Säuren. Mit diesen Entwicklern wurden Sensitometerplatten entwickelt unter Anwendung von 10-, 20- und 30procentiger Soda-Lösung. Der Normalentwickler ergab bei der verwendeten Plattensorte 20° W. Mit den 20- und 30procentigen Soda-Lösungen erhielt ich mit obigen Entwicklern 21° W., während mit Soda 1 : 10 nur die Nummern 18—20 sichtbar wurden und dünne Silberabscheidungen resultierten. Die glasige Phosphorsäure veranlasste eine sehr dünne Platte von 15° W.

Die mit Säuren versetzten Sulfitlösungen wirken außerordentlich conservierend, so z. B. blieb eine citronensäurehaltige Pyrolösung mehr als $1^1/_2$ Jahre lang fast farblos. Die Empfindlichkeit wird durch den Zusatz der Säure weniger gestört, als die Kraft der Negative; durch Vermehrung der Sodalösung und einer geringen Erhöhung des Pyrogallolgehaltes werden beide Fehler compensiert, ja die Empfindlichkeit sogar erhöht.[1])

Über die Verwendung und Herstellung der vom Verfasser in die photographische Praxis eingeführten sauren Natriumsulfitlösungen wird bei den Fixierbädern ausführlich berichtet.

Natriumsulfit wird ferner als Reductionsmittel bei der Herstellung des Kupfercyanürbades, sowie zur Schwärzung der mit Sublimat verstärkten Negative und zur Herstellung der nach meinen Angaben hergestellten, gemischten, klaren Alaun- und Fixierbäder verwendet.

Über den Einfluss des Natriumsulfitzusatzes auf den Verlauf der Entwicklungsreaction berichtete Dr. M. Andresen. Er fand, dass 1·86 *g* Para-Amidophenol-Chlorhydrat (äquivalent 1 *g* Benzol) bei Anwesenheit von 20 *g* Natriumsulfit und 20 *g* Pottasche, 9·36 *g* Bromsilber reduciert, während ohne Zusatz von Natriumsulfit nur 2·4 *g* Bromsilber reduciert wurden. Dr. Andresen fand im Hydrochinonentwickler, welcher ein relatives Reductionsvermögen von

---

[1]) Folgendes Recept hat sich bei meinen Versuchen, bei Pyrogallol-Soda- und Pottasche-Entwickler als gut verwendbar erwiesen. Es wurde sowohl sehr gute Haltbarkeit der Pyro-Lösung, als auch schöne Gradation bei hoher Empfindlichkeit und voller Klarheit erreicht. 200 *g* Natriumsulfit werden in heißem Wasser gelöst und auf 1 Liter Lösung gebracht.

Man nimmt Natriumsulfit-Lösung 180 *cm*³, Citronensäure-Lösung (1 : 2) 2 *cm*³, Pyrogallussäure 3 *g*. Zur Entwicklung nimmt man per Cabinetplatte: Pyro-Lösung 20 *cm*³, Soda-Lösung (1 : 5) 20 *cm*³ oder Pottasche-Lösung (1 : 10) 20 *cm*³, Wasser 20 *cm*³.

Der Pottasche-Entwickler wirkt bei gleicher Entwicklungsdauer etwas empfindlicher und stärker deckend.

Digitized by Google

10·46 *g* besitzt, nach seiner Verwendung ein schwefelhaltiges Oxydationsproduct, welches wahrscheinlich das Natronsalz der bisher nicht bekannten Chinonsulfosäure ist.[1]) Es ergibt sich, dass das Natriumsulfit nicht nur eine conservierende Rolle spielt, sondern direct an der chemischen Reaction betheiligt ist.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ($M = 248$) (unterschwefligsaures Natrium), Fixiernatron ist ein Nebenproduct der Leblanc-Sodafabrication. Durch Einwirkung von Wasser und Luft bildet sich aus dem Nebenproduct Schwefelcalcium[2]) das CaS_2O_3. Das so erhaltene, unterschwefligsaure Calcium wird mittels Natriumsulfat zersetzt:

$$CaS_2O_3 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_3 + CaSO_4.$$

Das Schwefelcalcium kann auch durch Einleiten von SO_2 in CaS_2O_3 übergeführt werden; ferner wird aus Natriumbicarbonat mittels Schwefel, SO_2 und Wasserdampf Fixiernatron fabriciert. Es bildet große, wasserhelle Krystalle, die kühlend und bitter schmecken, sie sind luftbeständig. Die Krystalle sind im Wasser leicht löslich (1 : 1·5), die Lösung geht bei Luftzutritt sehr allmählich in Natriumsulfat, bei Luftabschluss in Natriumsulfit unter Schwefelabscheidung über: $Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + S$; im Lichte geht diese Zersetzung doppelt so rasch vor sich.

Beim Erhitzen schmilzt es und wird bei 100° C. wasserfrei, bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Sulfat und Sulfide. Auf Verunreinigungen von Carbonaten, Sulfaten und Sulfiten prüft man nach Auflösen von 5 *g* in 50 cm^3 Wasser durch Zusatz von Chlorbaryum, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf; auf freies Alkali prüft man die Lösung 1 : 10 mit Phenolphtaleïn, sie darf nicht oder nur schwach röthlich gefärbt werden. Die quantitative Bestimmung geschieht, indem man 25 *g* des Salzes im Wasser zu 1 Lit. auflöst und 25 cm^3 davon mit $^1/_{10}$ Jodlösung titriert, bis Stärke eben blau bleibt. 1 cm^3, $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich 0·024764 $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Reines Fixiersalz löst die Hälfte seines Gewichtes Jod, ohne dass darin gelöster Stärkekleister blau wird. Es dient als Antichlor in der Bleicherei, als Fixiersalz in der Photographie.

Mit Jod bildet es tetrathionsaures Natrium und das entsprechende Haloidsalz, z. B.:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Bei dieser Reaction wird nach jedem Jodzusatz die Lösung sofort und so lange farblos bleiben, als noch unterschwefligsaures Natrium

---

[1]) $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + Na_2SO_3 + 4Br = C_6H_3O_2NaSO_3 + NaBr + 3HBr.$

[2]) $CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$
$2Ca(SH)_2 + 2O_2 = CaS_2O_3 + H_2O$
und $Ca(SH)_2 + O = CaS_2 + H_2O$
$CaS_2 + 3O = CaS_2O_3.$

Digitized by Google

vorhanden ist; ist das letzte Molecül Fixiersalz in tetrathionsaures Natrium übergeführt, so färbt das nun freie Jod die Lösung gelb; ist Stärkekleister zugegen, so wird derselbe sofort blau gefärbt und damit das Ende der Reaction angezeigt.

Auf diese Weise kann man jederzeit auf das Vorhandensein von Fixiersalz in wässriger Lösung prüfen.

Man hält sich nach Prof. Vogel folgende circa 2 Wochen haltbare, blaue Jodstärkelösung im Vorrath: 1 *g* Arrow-root wird mit einigen Tropfen kalten Wassers angerührt, darauf circa 100 Th. dest. Wassers im siedenden Zustande gegossen und später circa 20 *g* JK behufs der Haltbarkeit zugegeben; zu der erkalteten Stärkelösung setzt man 2·5 *cm*³ einer Lösung von 1 *g* Jod in 25 *cm*³ Alkohol und verdünnt das Ganze mit 900 Th. Wasser.

Setzt man zu dem Wasser, welches auf Fixiersalz zu prüfen ist, tropfenweise diese Jodlösung, so wird so lange eine Entfärbung der Jodstärke eintreten, als noch Spuren von Fixiersalz vorhanden sind; bleibt die zugesetzte Jodstärke blau, so ist kein Fixiersalz vorhanden.

Die Prüfung auf Spuren von Fixiersalz im Waschwasser phot. Papiere kann bei Abwesenheit org. Stoffe auch wie folgt durchgeführt werden:

1. Man stellt nach Elson ein Reagenspapier für Fixiernatron her. Zu dem Zwecke tränkt man reines Filtrierpapier mit sehr dünnem Stärkekleister, lässt trocknen und taucht nun die Blätter in sehr schwache alkoholische Jodlösung, trocknet abermals und verwahrt die Papiere in sehr gut schließenden Pulvergläsern. Zur Prüfung auf Spuren von Fixiernatron füllt man 1 Becherglas mit dem Waschwasser und stellt nebenan ein Glas mit reinem Wasser; in beide Gläser gibt man nun einen Streifen Jodstärkepapier, welches bei Spuren von Fixiernatron viel rascher entfärbt wird, als in reinem Wasser.

2. Man stellt 2 Bechergläser auf ein Blatt weißes Papier. Ein Becherglas füllt man mit reinem Brunnenwasser, das andere mit dem auf Fixiersalz zu prüfenden phot. Waschwasser. Nun versetzt man beide Lösungen mit derselben Menge einer Lösung Kaliumpermanganat (0·1 *g* Kaliumpermanganat, 1 *g* Ätznatron, 500 Wasser). Das Brunnenwasser wird röthlich gefärbt sein, im selben Grade das Waschwasser, wenn es frei von Fixiersalz ist; im anderen Falle geht die rothe Farbe in eine grüne über.[1])

Murten löst zur Prüfung auf Spuren von Fixiernatron 0·1 *g* Kaliumpermanganat in 1000 *cm*³ Wasser, welches 1 *g* Ätznatron enthält. Nun füllt man je 5 *cm*³ dieser Lösung in 2 Eprouvetten und fügt zu einer Lösung 5 *cm*³ Wasser, zur anderen 5 *cm*³ des zu prüfenden Waschwassers. Diese Eprouvetten hält man nun gegen eine beleuchtete Mattscheibe und beobachtet die Farbenveränderung in der Durchsicht. Bei einer Verdünnung des Natriumthiosulfats 1 : 50.000 geht die rothe Farbe sofort in dunkelgrün und dann in hellgrün über; bei der Verdünnung 1 : 100.000 in blaugrün bis hellgrün, bei 1 : 150.000 in blaugrün, bei 1 : 200.000 in violett bis blaugrün. Das Auswaschen ist als beendet zu betrachten, wenn in beiden Gläsern gleiche Veränderungen der Färbung vor sich gehen.

Das unterschwefligsaure Natrium hat in wässriger Lösung die Eigenschaft, die in der Photographie so wichtigen Haloidsilbersalze (Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber) aufzulösen und damit

---

[1]) Bei der Einwirkung von Übermangansäure auf Sulfite, Thiosulfate entstehen Alkalisalze der Dithionsäure (Dithionate oder Salze der Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$). Die Alkalidithionate sind haltbar, mit conc. Schwefelsäure geben sie SO_2 ab; durch Reductionsmittel wie Natriumamalgam geht deren Lösung in Sulfite über. — Bei der Oxydation wässriger, schwefliger Säure beim mehrjährigen Aufbewahren in öfters gelüfteten Flaschen bildet sich freie Dithionsäure.

Digitized by Google

die Copie, Diapositive oder das Negativ vor weiterer Veränderung im Lichte zu schützen — zu fixieren. 100 cm^3 einer Fixiernatronlösung 1:10 lösen 4·1 *g* AgCl, 3·5 *g* AgBr und 0·3 *g* AgJ auf.

Dem Fixieren muss stets ein gründliches Waschen, sowohl der Bilder als auch der Negative folgen, damit nicht Spuren des gebildeten, löslichen Doppelsalzes oder des Fixiernatrons zurückbleiben und das photographische Bild, resp. Negativ, in der Folge schädigen.

Chemisches Princip der photographischen Fixierprocesse.

Versetzt man eine Silbernitratlösung (1·6 Silbernitrat) mit Fixiersalzlösung (1 *g* Fixiersalz), so entsteht ein weißer Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber oder Silberthiosulfat, welcher jedoch rasch sehr gelb, braungelb, lederfärbig und schwarz wird, indem er sich unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt; gleichzeitig zeigt die Lösung infolge der Bildung von Schwefelsäure saure Reaction:

1. $2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = 2NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$;
2. $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$.

Hätte man jedoch sofort eine große Quantität Fixiersalzlösung zur vorhandenen Silbernitratlösung gesetzt, so würde sich der eben entstandene, weiße Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber wieder aufgelöst haben, ohne dass nachhinein eine Schwefelsilberabscheidung bemerkbar würde.

Die Auflösung des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers durch Fixiersalzlösung geht ebenfalls unter Bildung von unterschwefligsaurem Silber vor sich, welches im Überschusse des Fixiermittels lösliche Doppelsalze bildet:

1. $2AgCl + Na_2S_2O_3 = 2NaCl + \underbrace{Ag_2S_2O_3}_{\text{Silberthiosulfat.}}$
2. $Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = \underbrace{Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3}_{\text{Silbernatriumthiosulfat.}}$
3. $Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O + Na_2S_2O_3 = \underbrace{Ag_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3}_{\text{Silberdinatriumthiosulfat.}}$

Das Silberthiosulfat ist unlöslich, das Silberdinatriumthiosulfat dagegen ziemlich leicht löslich; damit sich letzteres bildet, ist aber ein bedeutender Überschuss an Fixiersalz nothwendig, andernfalls bildet sich das schwer lösliche Silbernatriumthiosulfat, welches beim Waschen der Copie oder des Negatives infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht in Spuren in der Bildschichte zurückbleiben kann; es zersetzt sich unter dem Einflusse des Kohlendioxyds der Luft unter Abscheidung von Schwefelsilber, so dass eine vollständige

Digitized by Google

oder theilweise Gelbfärbung der Schichte resultiert, die kaum zu entfernen ist. Das unterschwefligsaure Natrium löst etwas mehr als $^1/_3$ seines Gewichtes Chlorsilber auf; wenn das Verhältnis über die Hälfte des Gewichtes vom Fixiersalze erhöht wird, so entsteht häufig eine Ausscheidung von kleinen, glänzenden Krystallen, herrührend von dem schwerlöslichen Silbernatriumthiosulfat. Selbst das leicht lösliche Doppelsalz scheidet an der Luft, insbesondere aber beim Erwärmen allmählich Schwefelsilber ab, daher ein gewisses Maß beim Auswaschen der Copien oder Negative unter allen Umständen von Wichtigkeit ist, selbst wenn man die letzten Spuren des Fixiernatrons durch Alaun oder Hypochlorite zerstören wollte, da in beiden Fällen Silbersulfat entsteht:

$$Ag_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3+Al_2(SO_4)_3=Al_2O_3+2Na_2SO_4+Ag_2SO_4+3SO_2+S_3.$$

Bei der Verwendung der Bleichsalze, z. B. des „Eau de Jovelle“ oder „Eau de Labarraque“ behufs Zerstörung der letzten Spuren des Fixiernatrons entsteht bei nicht genügender Entfernung der Silbersalze Natriumbisulfat, nebst Silbersulfat und Natriumchlorid:

$$\begin{cases} Na_2S_2O_3 + 4NaOCl + H_2O = 2NaHSO_4 + 4NaCl \\ Ag_2S_2O_3 + 4NaOCl + H_2O = Ag_2SO_4 + H_2SO_4 + 4NaCl. \end{cases}$$

Das Silbersulfat und das Natriumchlorid geben durch Wechselwirkung Silberchlorid, außerdem zersetzt das entstehende H_2SO_4 die Bleichlösung, wobei das Bild gebleicht und die Gelatine der Negative angegriffen wird.

a) Negativ-Fixierbäder.

Zum Fixieren der Negative verwendete man bis zum Jahre 1889 **neutrale Fixierbäder;** erhalten durch Auflösen von 100 *g* Fixiersalz in 400 cm^3 Wasser; bei der Auflösung wird die Wärme gebunden, daher die Lösungen sehr kalt werden und schlecht fixierend wirken; es empfiehlt sich daher eine kalt gesättigte Fixiernatronlösung (1000 *g* in 1500 cm^3 Wasser) im Vorrath zu halten und zum Gebrauche je 500 cm^3 der concentrierten Lösung mit 1 Lit. Wasser zu verdünnen. Die Temperatur soll 14—18° C. betragen.

Das Fixieren der Negative geschieht zumeist in Tassen, jedoch sind für Gelatine-Negative Cuvetten, in welchen die zu fixierenden Platten in verticaler Lage angebracht sind, vorzuziehen; das Herausnehmen unvollständig fixierter Negative aus der Lösung kann bei längerer Einwirkung der Luft zur stellenweisen Gelbfärbung der Schicht Veranlassung geben.

Da infolge mangelhaften Waschens der in alkalischen Entwicklern entwickelten Negative, Entwicklersubstanzen in das Fixierbad kommen und sich darin allmählich anhäufen, so resultierten sehr häufig Gelbschleier, welche beim Copieren die feinen Nuancierungen des Negativs beeinträchtigen.

Diese allgemeine Gelbfärbung der Negative ist durch **Säuren** vermeidbar.

Digitized by Google

Diese Thatsache wird in der Praxis ausgenützt, indem man solche vom Pyro-Entwickler gelb gewordene Platten in ein mit Citronensäure angesäuertes Alaunbad legt oder indem man die Platten vor dem Fixieren in Citronensäurelösung bringt; auch das gemischte Alaun- und Fixierbad wirkt in dieser Richtung günstig, nur ist die Schwefelabscheidung, welche vor sich geht, das Bad stark trübe macht und die Platten damit überzieht, falls das Bad frisch verwendet wird, unangenehm.

Eine Vereinfachung liegt jedenfalls darin, das Fixierbad selbst mit Citronensäure anzusäuern.

Durch das Ansäuern des Fixierbades wird die Abscheidung der braunen Stoffe der durch das Negativ in dasselbe gebrachten Spuren der Entwickler zurückgehalten; es bleibt somit das saure Fixierbad längere Zeit farblos, als das neutrale Bad, und was die Hauptsache ist, die mit Pyrogallussäure und Soda oder Pottasche entwickelten Negative kommen, wenn sie nicht übermäßig lange vor dem Fixieren der Luft ausgesetzt waren oder der Entwickler schlecht zusammengesetzt war, mit einem schönen, klaren, grauen Tone aus dem sauren Fixierbade hervor.

Ich habe das Ansäuern der Fixierbäder in verschiedenster Weise versucht und selbe mit sehr verdünnten Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure versetzt, letztere auch in festem Zustande zugegeben, doch stets war ein Milchigwerden der Lösung die Folge, wie vorauszusehen war.

Diese direct angesäuerten Fixierbäder bleiben auch nach mehrmaligem Filtrieren trübe und der Schwefel scheidet sich mehr weniger auf dem Negative ab, was ich vermieden haben wollte, und dies gelingt durch eine indirecte Ansäuerung des Fixierbades in folgender Weise.[1])

Princip für die Herstellung eines klaren, sauren Fixierbades.

Man versetze eine Natriumsulfitlösung mit einer bestimmten Menge Säure und gibt diese Mischung zum Fixierbade, welches nun sauer wird, gleichzeitig aber vollständig klar bleibt und keine Schwefelabscheidung zeigt.

Aus mehreren Gründen verwendete ich bei meiner ersten Publication über das klare, saure Fixierbad zum indirecten Ansäuern gewöhnliche Weinsteinsäure oder Citronensäure. Die gewöhnliche Weinsteinsäure ist leicht und billig zu bekommen und kann ebenso wie die Citronensäure stets in gleichwertiger Lösung vorräthig gehalten werden, während die anorganischen Säuren verschieden in ihrem Gehalte sind und durch einen Überschuss leicht wieder Trübungen des Bades resultieren würden. Ich erwähne hier, dass Kaliummetasulfit oder angesäuerte Bisulfite, sowie die käuflichen, sauren Sulfitlösungen etc. ebenfalls in Verwendung gezogen werden können.

Bezüglich der Versuche über die Herstellung des sauren Fixierbades gieng ich von der Annahme aus, dass der Process nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$$C_2H_2(OH)_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + Na_2SO_3 = H_2SO_3 + C_2H_2(OH)_2\begin{cases}COONa\\COONa\end{cases}$$

Weinsäure + Natriumsulfit = Schwefl. Säure + Weinsaures Natrium.

Das Verhältnis der Moleculargewichte[2]) beträgt 150 : 252 oder 1 : 1·68.

---

[1]) A. Lainer: Das saure Fixierbad ohne Trübung. (Phot. Corr. 18. 9.)

[2]) Für Natriumsulfit die Formel $Na_2SO_3 + 7H_2O$ angenommen.

Digitized by Google

Ich löse die Weinsäure im Wasser 1 : 2 und das Natriumsulfit 1 : 4 auf und gebe zu einem Liter Fixierbad eine Mischung von Weinsäure und Sulfit im Verhältnisse obiger Gleichung entsprechend und zwar

$$\begin{cases} 20\ cm^3 \text{ Weinsäure} \\ 67\ cm^3 \text{ Natriumsulfit.} \end{cases}$$

Durch diesen Zusatz wird das Fixierbad sauer und somit klärend wirken.

Ich vermehrte nun den Zusatz der Weinsäure bei gleichem Gehalte an Sulfit und machte die Wahrnehmung, dass trotzdem das Fixierbad klar blieb und keine Spur von Schwefelabscheidung zeigte.

Vom theoretischen Standpunkte lässt sich diese Thatsache durch die Annahme der Bildung von saurem weinsauren Natrium erklären, wie folgende chemische Gleichung zeigt:

$$2\,C_2H_2(OH)_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + Na_2SO_3 = H_2SO_3 + 2\,C_2H_4O_2\begin{cases} COOH \\ COONa. \end{cases}$$

Hier verhalten sich die Meleculargewichte wie 300 : 252 oder 1 : 0·84. Es müsste demnach das Fixierbad auch bei Zusatz einer Mischung von

$$\begin{cases} 40\ cm^3 \text{ Weinsäure } 1:2 \\ 68\ cm^3 \text{ Natriumsulfit } 1:4 \end{cases}$$

klar bleiben; der Versuch hat dies bestätigt, doch wird man in der Praxis nicht diesen Maximalzusatz der Weinsäure anwenden, denn bei der geringsten Vermehrung des Zusatzes von Weinsäure über 40 cm^3 entsteht im Fixierbade Schwefelabscheidung. Sollte eine saure Sulfitlösung mit dem Fixierbade noch eine Trübung ergeben, so muss die vorhandene Sulfitlösung mit noch mehr neutralem Natriumsulfit versetzt werden.

Recept für das saure Fixierbad:

Eine entsprechende, schwache Ansäuerung des Fixierbades erhält man demnach, wenn per Liter Fixierbad eine Mischung von 20 cm^3 Weinsäurelösung und 60 cm^3 Natriumsulfitlösung (1 : 4) zugesetzt wird; kräftiger, intensiver und andauernder wird die Wirkung, wenn zu 1 Liter Fixierbad eine Mischung von

Weinsäure 1 : 2	30 cm^3
Natriumsulfit	70 cm^3

zugesetzt wird.

Eine starke Ansäuerung von 1 Liter Fixierbad erhält man auch mit einer Mischung, bestehend aus:

Citronensäure 1 : 2	40 cm^3
Sulfit 1 : 4	70 cm^3.

Die Darstellung saurer Natriumsulfitlösungen unter Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure wird wie folgt durchgeführt:

a) Man stellt eine Lösung von neutralem, schwefligsauren Natrium 1 : 4 her, indem man z. B. $^1/_4$ *kg* desselben in 1 Liter Wasser auflöst.

b) Auf 500 cm^3 der Natriumsulfitlösung setzt man 35 cm^3 concentrierte Salzsäure und verkorkt die Flasche; diese saure Sulfitlösung ist haltbar.

c) Will man Schwefelsäure verwenden, so ist selbe vorerst zu verdünnen, da concentrierte Schwefelsäure in der Sulfitlösung

Digitized by Google

ein starkes Aufbrausen und Entweichen des Schwefeldioxydes veranlasst. Man gießt behufs Verdünnung der Säure 10 cm^3 derselben in 100 cm^3 Wasser. Von dieser verdünnten Säure 1 : 10 kommen auf je 100 cm^3 der obigen Natriumsulfitlösung (1 : 4) je 30 cm^3.

Auf 1 Liter Fixierbad gibt man 50—100 cm^3 einer dieser sauren Sulfitlösungen.

Nimmt man mehr von letzterer, so wird am Negativ kein Schaden resultieren, aber es ist vorzuziehen, das Fixierbad von Zeit zu Zeit mit der sauren Sulfitlösung zu verstärken, als es von Vorneherein gar zu stark sauer zu machen.

Dass die saure Sulfitlösung zur Entfärbung gelber Matrizen sehr geeignet ist, habe ich bereits früher mitgetheilt und dazu auch die käuflichen, mit Schwefeldioxyd gesättigten Sulfitlösungen empfohlen.

Das saure Fixierbad wirkt nicht nur vortheilhaft in Bezug auf die Klärung der Negative, sondern infolge der zusammenziehenden Wirkung auch günstig auf die Widerstandsfähigkeit der Schicht und auf das Anhaften auf ihre Unterlage, sowie auch bezüglich der Verhütung von Verzerrungen.

In stark sauren Fixierbädern würde infolge einer Oxydation der schwefligen Säure zur Schwefelsäure eine Trübung des Fixierbades stattfinden, wenn nicht noch unzersetztes Sulfit vorhanden wäre.

Das saure Fixierbad erzeugt klare Negative ohne Gelbschleier. Vor dem Fixieren sind die Platten gut abzuspülen, damit die schweflige Säure nicht zu schnell durch Soda oder Pottasche neutralisiert wird.

Das saure Fixierbad soll nicht in großem Vorrathe erzeugt werden, weil es, frisch hergestellt, am besten wirkt. Hat man die Lösung vorräthig, so kann man in wenigen Minuten die saure Mischung von Natriumsulfit und Weinsteinsäure oder Salzsäure herstellen und zu dem gelösten Fixierbade in die Cuvette oder Tasse gießen.

In einer gut verkorkten Flasche hält sich übrigens das saure Bad längere Zeit; es handelt sich hauptsächlich darum, dass das Schwefeldioxyd in Lösung bleibt; in der offenen Tasse entweicht oder oxydiert es am schnellsten, weniger schnell in Cuvetten. Die Säuerung kann mittels der Mischung von Sulfit und Säure erneuert werden, wenn das Fixierbad noch wenig ausgenützt wurde und doch schon längere Zeit in der Tasse steht.

Es wurde von mir auch das Fixieren von **Bromsilbergelatinepapieren** (von Dr. Just) mit dem saurem Fixierbade versucht. Zu diesem Zwecke nimmt man jedoch nicht die starke Lösung des Fixierbades wie für Negative, sondern man verdünnt 100 cm^3 des vorräthigen Fixierbades mit 1000 cm^3 gewöhnlichem Wasser. In diesem verdünnten Fixierbade geht das Fixieren der Papierpositive sehr gut vor sich, ohne dass eine Blasenbildung eintritt; jedoch erscheint es wünschenswert, die entwickelten Papiere vor dem Einlegen in das Fixierbad während einiger Minuten in gewechseltem Wasser abzuspülen, damit das Alkali best möglichst entfernt wird. In dem

Digitized by Google

sauren Fixierbade behält das Positiv seine Weißen, ohne einen gelblichen Farbenton zu erhalten.

Das Ende des Fixierens erkennt man in der Durchsicht. Wenn das Papierbild gleichmäßig ohne Flecken erscheint, so ist das Fixieren beendet; sind noch dunkle Punkte oder Streifen bemerkbar, so rühren selbe von noch ungelöstem Bromsilber her.

Nicht zu verwechseln mit dem Gelbschleier der Negative ist die gelbgrüne Färbung des das Bild bildenden Silbers, wobei die Schatten oder glasigen Stellen klar bleiben. Letzterer Fehler tritt bei Mangel an Natriumsulfit im Entwickler auf; mitunter auch, wenn die zu entwickelnde Platte zu lang mit altem Entwickler behandelt wurde. In dem Falle wirkt das saure Fixierbad nicht entfärbend, wohl aber die bekannte, angesäuerte Alaunlösung (100 cm^3 conc. Alaunlösung und 5 cm^3 Salzsäure); selbstverständlich ist das Negativ vor dem Einlegen in dieses Bad gut von der Fixierlösung zu befreien, sonst entsteht in der Platte ein weißgelber Schleier von ausgeschiedenem Schwefel, der nicht mehr zu entfernen ist.

Über Abschwächung von Negativen und Positiven und weitere Eigenschaften des sauren Fixierbades. Eine sehr allmähliche und gleichzeitig sehr klärende Abschwächung erhält man mittels des stark sauren Fixierbades.

Ich mischte gleiche Theile Fixiersalzlösung und saure Sulfitlösung in einer Cuvette, welche ich, um ein rasches Entweichen des Schwefeldioxyds zu vermeiden, mit einer am Rand eingefetteten (Unschlitt) Glasplatte bedeckte.

Dieses stark saure Fixierbad wirkt sehr allmählich abschwächend. Negative, welche infolge langer Entwicklung oder bei Anwendung sehr kräftig reducierender Entwickler gegen Schluss der Hervorrufung verschleierten, wurden innerhalb 6—12 Stunden je nach der Dichte des Schleiers vollständig klar und Abschwächungsversuche mit Sensitometerplatten zeigten dabei die hohen Nummern vollständig intact, die Gelatine wird je nach der Dauer der Einwirkung glasblank. Ein Verderben der Platte kann bei dieser allmählichen Einwirkung nicht leicht vorkommen.

Zu den Versuchen verwendete ich eine mit Salzsäure angesäuerte Sulfitlösung (250 g Natriumsulfit, 1 l Wasser, 70 cm^3 Salzsäure; das Natriumsulfit muss vollständig gelöst sein!), jedoch kann man auch andere saure Sulfitlösungen dazu verwenden.

Die Abschwächung wird beschleunigt und geht ebenfalls sehr gut vor sich, wenn man nur eine Spur rothes Blutlaugensalz zusetzt. Diese Abschwächungslösung ist nicht haltbar, kann aber durch neuerlichen Zusatz von etwas rothem Blutlaugensalz wieder activ gemacht werden.

Sehr geeignet fand ich das saure Fixierbad auch für den Abschwächer mit oxalsaurem Eisenoxydkali, da diese Lösung lange klar bleibt, während sie sich unter Anwendung von gewöhnlichem Fixierbad rasch zersetzt und ihre Wirkung verliert.

Das stark saure Fixierbad wirkt auch auf bereits getonte und fixierte Albuminbilder, Aristotypien etc. bei längerer Einwirkung bedeutend abschwächend, wobei auch der Ton eine Veränderung erleidet.

Ich erwähne hier auch eine Beobachtung Belitski's über die Anwendung des sauren Fixierbades als Vorbad bei Entwicklung mit Eisenoxalat. Belitski

Digitized by Google

fand, dass das saure Fixierbad in der Verdünnung 1 : 2000 bis 1 : 3000 besser wirkt als bloßes Fixiernatron, indem es die Lichter besser modelliert.

Eine andere Beobachtung machte ich bezüglich der alten, gebrauchten sauren Fixierbäder, welche an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Fässern behufs Wiedergewinnung des Silbers aufbewahrt werden.

Die neutralen, alten Fixierbäder zersetzen sich unter Abscheidung von sehr fein vertheiltem Schwefelsilber, welches sich selbst nach Monaten nicht absetzt; selbst nicht bei der folgenden Fällung mit Schwefelleberlösung, wodurch in dem Falle, da man sich doch in der Praxis nicht auf eine Filtration einlassen wird, sondern decantiert, Verluste resultieren.

Das alte, saure Fixierbad bleibt vollkommen klar und kann die Fällung nach den bekannten Methoden durchgeführt werden, da sich der Niederschlag vollständig zu Boden setzt und die überstehende, klare Flüssigkeit ohne Verluste an Silber abgehebert werden kann.

Noch im Jahrgang 1889 der Photogrnphischen Mittheilungen war die Frage aufgenommen, auf welche Weise man mit Quecksilber verstärkte Platten, welche infolge schlechten Auswaschens des Fixiernatrons braun wurden, restaurieren kann. Die Antwort lautete dahin, dass bis jetzt die Frage zwar oft gestellt wurde, ohne dass jemand bisher ein genügendes Hilfsmittel hätte angeben können.

Ich empfehle zur **Behebung dieser braunen Färbung** ebenfalls das stark saure Fixierbad (gleiche Theile saure Sulfitlösung und Fixiersalzlösung). Bei vorgenommenen Versuchen waren die braunen Flecke, sowie meist auch die weißen, schillernden Stellen nach Verlauf von $^1/_2$—2 Stunden vollständig weggebeizt, trotzdem absichtlich starke Färbungen und Flecke erzeugt wurden.

Ferner habe ich Gelatinenegative mit Silbernitrat und nachheriger Belichtung gebräunt, wie dies beim Copieren mit noch nicht vollständig trockenem Albuminpapier vorkommt, und auch hier wurde der Fehler vollständig durch das stark saure Fixierbad behoben, vorausgesetzt, dass das Silbernitrat nicht bereits zu tief eingedrungen war. Lackierte Negative sind natürlich vorher abzulackieren.

Gemischtes **Alaun- und Fixierbad** ohne Trübung.[1])

Die heiße Jahreszeit macht sich bei gewissen Gelatine-Emulsionsplatten in besonders unangenehmer Weise durch ein Abkräuseln der Schicht und Blasenziehen im Fixierbade bemerkbar; nachheriges Behandeln der Platte mit concentrierten Alaunbädern oder mit Alkohol etc. führen nur in wenigen Fällen zu dem angestrebten Ziele; daher sucht man dem Übel durch Anwendung des gemischten Alaun- und Fixierbades von Vorneherein zu begegnen.

Das **gemischte Alaun- und Fixierbad** wird durch Zusammengießen von 1 Liter gewöhnlichem Fixierbade mit $^1/_2$—2 Liter concentrierter Alaunlösung erhalten. Dieses Fixierbad zeigt aber eine starke Trübung.

Diese Fixierbäder fixieren bedeutend langsamer, wodurch das Blasenziehen und Kräuseln leichter vermieden wird; ein Nachtheil beruht auf dem Milchigwerden der Negative; man sucht übrigens durch Abwischen mit einem zarten Schwämmchen oder mittels Lederlappen wenigstens den oberflächlichen Niederschlag zu entfernen.

Bei meinen Studien und Experimenten über die Fixierbäder für den Gelatine-Emulsionsprocess machte ich den Versuch, durch Neutralisation des gewöhnlich sauer reagierenden Alauns mittels Soda und Ammoniak und Mischung

[1]) A. Lainer: Gemischtes Alaun- und Fixierbad ohne Trübung. (Phot. Corresp. 1889.)

Digitized by Google

mit Fixiernatron die Abscheidungen zu verhüten; durch Neutralisation des Alauns entsteht bekanntlich sogenannter neutraler Alaun; es waren jedoch auf diese Weise keine Erfolge zu erzielen; anders verhielt es sich bei Verwendung von schwefligsaurem Natrium.

Setzt man zu einer concentrierten Alaunlösung eine gesättigte Natriumsulfitlösung, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich aber wieder löst; bei weiterem Zusatz kommt man endlich an eine Grenze, bei welcher eine Lösung des entstehenden Niederschlages nicht mehr stattfindet; es macht sich während der Reaction der Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Mischt man nun ein derartiges Alaunbad mit dem gleichen Volumen Fixierbad, so bleibt dieses klar.

Weitere Versuche zeigten, dass es nicht nöthig ist, bis an die genannte Grenze mit dem Zusatz der Natriumsulfitlösung zum Alaunbade zu gehen. Ich mischte 1000 cm^3 Alaunlösung (concentriert) mit 300 cm^3 Natriumsulfitlösung (concentriert) und setzte zu dieser Lösung das gleiche Volumen Fixierbad.

Dieses gemischte Alaun- und Fixierbad blieb sowohl in offenen als auch in verschlossenen Gefäßen 14 Tage vollständig klar und unzersetzt; ich verminderte den Zusatz von Natriumsulfit in obigem Recepte auf 100 cm^3 und erreichte trotzdem ein klares Alaun- und Fixierbad, jedoch von kürzerer Dauer der Haltbarkeit. Übrigens ist zu bemerken, dass je nach der Alaunsorte der Sulfitzusatz vermehrt werden muss, resp. vermindert werden kann; in einem Falle waren per 1000 cm^3 Alaunlösung schon 40 cm^3 Natriumsulfitlösung (1 : 4) genügend, um mit dem zugesetzten Fixierbade Abscheidungen innerhalb 8 Tagen zu verhüten.

Nachdem dieses klare Alaun- und Fixierbad die Vortheile derartiger Mischungen besitzt, ohne deren Nachtheile zu zeigen, so dürfte selbes dem gewöhnlichen, gemischten Alaun- und Fixierbade vorgezogen werden.

Manche Sorten von Natriumsulfit sind stark alkalisch und geben beim Mischen mit der Alaunlösung eine bleibende Trübung; dies wird vermieden, wenn man die Natriumsulfitlösung mit einer Säure (z. B. auf obiges Quantum 10—20 cm^3 Eisessig) in eine saure Sulfitlösung überführt.

Weißenberger modificiert diese Methode wie folgt: *A)* Wasser 1000 cm^3, Natriumsulfit 64 g, Fixiernatron 350 g, *B)* Wasser 1000 cm^3, Alaun 80 g, conc. Schwefelsäure 10 g; man gießt *B* rasch zu *A*. Die 10 g Schwefelsäure können sehr vortheilhaft durch 28 g Kaliumbisulfat ersetzt werden.

Bemerkungen zum Auswaschen der Negative behufs Entfernung des Fixiernatrons. Beim Auswässern der Negative in flachen Tassen soll das Wasser alle 5 Minuten gewechselt werden, weil die Diffusion des Fixiersalzes nach oben infolge der anwachsenden Dichte der Lösung allmählich aufhört; bei abwärts gerichteter Schichte geht das Auswaschen fast doppelt so rasch vor sich; das mitunter empfohlene Einschalten einer conc. Kochsalzlösung begünstigt das Auswaschen der in einer Tasse liegenden Negative, da in selber das diffundierende Fixiernatron nach aufwärts steigt. Am raschesten und bequemsten vollzieht sich das Auswaschen in für diesen Zweck construierten Waschvorrichtungen.

Digitized by Google

Als Zerstörungsmittel für die letzten Spuren Natriumthiosulfates empfiehlt Mercier eine Lösung von 3 *g* Jod, welches mit 30 *g* Kochsalz in einer Reibschale zuerst mit etwas Weingeist dann mit 30 *g* Soda verrieben wurde, in 1 Liter Wasser; am andern, Tag ist die Mischung entfärbt; sollte die Entfärbung noch nicht vollständig sein, so kann selbe nunmehr durch Erwärmen der Flüssigkeit oder Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak beschleunigt werden.

Mercier wäscht die Negative oder Bilder nur 5 Minuten lang in fließendem Wasser, dann Albuminbilder 15 Minuten, Negative 30 Minuten, Aristocopien 1 Stunde in der sogenannten „jodierten Salzlösung". Hierauf werden die Positive oder Negative noch etwa 5—10 Minuten im Brunnenwasser gewaschen. — Nach Mercier entfernt das „jodierte Salz" in 5 Minuten mehr Fixiersalz, als dies bei zehnstündigem Waschen im Brunnenwasser der Fall ist.

b) Positiv-Fixierbäder.

Das Fixieren der positiven Bilder (Copien) geschieht mit neutralen Fixierbädern, und zwar verwendet man zumeist eine Auflösung von 100 *g* Fixiersalz in 1 Liter Wasser. Temperatur 18° C. Dauer ca. 5 Minuten; Celloidinpapiere fixieren sehr rasch; langsamer Albumin- und Aristopapiere. Zu concentrierte Fixierbäder veranlassen beim nachfolgenden Waschen der Copien leicht Blasen- und Pockenbildung. — Es ist beim Fixieren der Copien sehr wichtig, darauf zu achten, dass das Fixierbad stets in frischem, ungebrauchten Zustande in reichlicher Quantität vorhanden ist, respective häufig gewechselt wird, damit sich das leichtlösliche Silberdinatriumthiosulfat bildet; zu dem Zwecke müssen die Bilder unbedingt einzeln in das Bad gelegt, untergetaucht und in constanter Bewegung erhalten werden, es darf kein Aufeinanderkleben der Copien stattfinden. Besonders beim Fixieren von Copien auf Zeichenpapieren ist ein länger dauerndes Fixieren nothwendig, wovon man sich beim Betrachten des Bildes in der Durchsicht überzeugen kann. Das Chlorsilber sitzt tief in den Poren und im Papierfilz; beim ungenügenden Fixieren bilden sich beim Trocknen braune Flecken infolge der Schwefelsilberausscheidung, die nicht mehr entfernt werden können. Hat die Zersetzung des Silberthiosulfates einmal begonnen, so hilft auch ein frisches Fixierbad nicht mehr. Ferner ist zu beachten, dass die Copien freies Silbernitrat enthalten, welches mit Fixiersalz leichter unter Zersetzungen in Wechselwirkung tritt, als z. B. reines Bromsilber der Trockenplatten; bei vielen Processen werden die Copien vor dem Fixieren sorgfältig gewaschen, da ja ein Tonungsprocess eingeschaltet wird; dann entspricht ein verdünntes Fixierbad, wo dies nicht der Fall ist — wie z. B. bei den gemischten Ton- und Fixierbädern, — muss das Fixiernatron in größerer Quantität als im Verhältnisse 1 : 10 gelöst werden.

Gibt man die Copien direct ohne Auswässern in ein verdünntes Fixierbad, so nehmen sie sofort ein leberfärbiges Aussehen an und das Fixierbad trübt sich,

Digitized by Google

ein concentriertes Bad 1 : 4 verhält sich diesbezüglich besser. Bei den modernen Copierverfahren spielt die Anwendung des fixierend wirkenden Rhodanammoniums in den Bädern eine große Rolle.

Alte, vor dem Copieren allzulange aufbewahrte, lichtempfindliche Papiere fixieren sich nicht vollständig aus, insoferne als die Weißen des Bildes einen schwach gelblichen bis röthlichen Ton aufweisen, der sich besonders in Bildern mit dem sog. Verlauf unangenehm bemerkbar macht.

Die neueren Copierpapiere (Celloidin- u. Aristopapiere) enthalten durchwegs freie Citronensäure. Werden die Copien vor dem Tonen und Fixieren sorgfältig ausgewaschen, so ist die Säure ohne Einfluss, geschieht dies jedoch nicht oder werden die Copien in saueren Tonbädern gefärbt und vor dem Fixieren ungenügend gewaschen, so wird die Säure der Bildschichte das eindringende Fixierbad zersetzen, welches sich nun verschieden verhält, je nachdem es im frischen oder im gebrauchten und mit Silberthiosulfat gesättigtem Zustande verwendet wurde; in ersterem Falle wird das Bild, welches aus mehr weniger vollständig reduciertem Chlorsilber (Silber, Silberchlorür) besteht, ziemlich stark „zurückgehen", es schwächt sich ab, weil das im Lichte entstandene Silberchlorür Ag_2Cl zersetzt wird:

$$Ag_2Cl = Ag + AgCl.$$

Ein Theil des früher im Bilde vorhandenen Silbers wird in Chlorsilber zurückgeführt, welches sich auflöst; — bei andauernder Einwirkung des Fixierbades wird aber das Silberbild, welches aus höchst feinvertheiltem Silber besteht, angegriffen, da letzteres in Fixiernatron nicht absolut unlöslich ist: in dem nun vorliegenden saueren Fixierbade geschieht diese Abschwächung in umso höherem Grade. In einem mit Silberthiosulfat oder auch mit Bleithiosulfat PbS_2O_3 reichem Fixierbade wird diese Abschwächung des Bildes nicht eintreten, im Gegentheil, es verstärkt sich infolge eines Tonungsprocesses, welcher mit einer Schwefelung des Bildes verbunden ist; das Bild färbt sich jetzt nicht hellröthlichgelb, sondern mehr weniger dunkelbraun. Diese Art der Schwefeltonung widersteht jedoch den Einflüssen der Atmosphäre zumeist nur wenig; das Bild bleicht infolge eines Oxydationsprocesses im Verlaufe der Zeit fast vollständig aus.

Der von einzelnen Fachmännern empfohlene Zusatz von Chlornatrium zu einem Fixierbade für Celloidinpapiere oder Aristopapiere ist nicht ohne Zweck, indem dadurch freie Silbersalze sofort in Chlorsilber übergeführt und fixiert werden; auch wird die Zersetzung des Silberdinatriumthiosulfates zurückgehalten, aber ein Überschuss des Salzes ist dem raschen Fixierungsprocesse nicht förderlich.

Will man Celloidincopien blau färben, so müssen die Copien vorerst fixiert und dann getont werden; um eine gleichmäßige Tonung des Bildes zu erhalten, ist die Copie vorerst kurz zu wässern und dann im folgendem Fixierbad 3 Minuten lang zu fixieren: 1000 Wasser, 80 *g* Fixiernatron, 3 *g* Natriumsulfit. Das Natriumsulfit verhindert die Schwefelabscheidung vollkommen.

Digitized by Google

Zur Vermeidung von Pockenbildung beim Fixieren von Celloidinbildern habe ich Versuche mit Formalin- und Alaunbädern durchgeführt.

Selbst bei sehr verbreiteten Celloidinpapier-Fabrikaten macht sich mitunter im Hochsommer die höchst unliebsame Erscheinung der Pockenbildung bemerkbar. Die Ursachen dieser Pockenbildung sind jedenfalls vielseitig; sie können nach meinen Beobachtungen auf eine fehlerhafte Zusammensetzung der Emulsion, aber in noch höherem Grade auf eine mangelhafte Präparation des Barytpapieres zurückgeführt werden; auch der Arbeitsmodus im Positivprocesse kann zur Pockenbildung Veranlassung geben. Hier ist zu erwähnen das zu lange Wässern der Copien, zu hohe Temperatur- und Dichtigkeitsdifferenzen der Waschwässer und Bäder, sowie die Zusammensetzung der Goldbäder; die alkalischen Tonbäder, besonders wenn eine lange Tonungsdauer von 10—20 Minuten erforderlich ist, sowie die Ammoniakvorbäder, bewirken nicht selten die Pockenbildung, welche sich häufig erst nach dem Fixieren beim Auswässern der Copien bemerkbar macht; auch das lang andauernde Auswässern der fixierten Copien in fließendem, kalten Brunnenwasser wirkt in dieser Richtung ungünstig. Beim gemischten Ton- und Fixierbade, sowie bei alaunhaltigen Tonbädern tritt die Pockenbildung relativ selten auf.

Der Photograph sollte sich speciell im Hochsommer hüten, die ganze Masse der Copien sofort nach dem Tonen und Fixieren zu wässern; es empfiehlt sich vielmehr, vorerst nur einige Proben nach dem Fixieren zu wässern, und erst, wenn die vorliegende Probe tadellos war, in gewohnter Weise weiter zu arbeiten. Sollte der Fehler schon bei einer vorhergehenden Operation oder beim Auswässern der Copien auftreten, so muss der Arbeitsmodus rechtzeitig entsprechend abgeändert werden, im schlimmsten Falle sind Vorbäder mit Alaun oder Formalin zu verwenden.[1])

Bei einer Probe von Celloidinpapier, welche ich nach dem Copieren auswässerte, und nach einem Ammoniakvorbade in einen alkalischem Goldbade tonte, entstanden nach dem Fixieren im Waschwasser sehr viele Pocken. Ein Versuch, diese Fehlererscheinung mittels Formalinlösung zu beheben, bewährte sich sehr gut.

Die Copien wurden direct nach dem Fixieren in folgendes Formalinbad gebracht:

Wasser	100 cm^3
40%ige Formalinlösung . . .	10 cm^3
Natriumsulfit	1 g

Nach etwa 5 Minuten langer Einwirkung werden die Bilder wie gewöhnlich gewässert.

Die Wirkung des Formalinbades blieb sogar noch bei Copien aufrecht, welche vor dem Tonen 24 Stunden gewässert wurden; ich pflege im allgemeinen die Copien vor dem Tonen nur kurze Zeit zu wässern, nach Kurz werden dieselben nur 3—5 Minuten lang bei fließendem Wasser gewässert.

Von recht guter Wirkung gegen die Pockenbildung oder das Abschwimmen der Schicht ist ferner das gemischte, klare Alaun- und Fixierbad, wie ich dasselbe zuerst im Jahre 1889 für das Fixieren von Trockenplatten empfohlen habe. Durch den Zusatz von Natriumsulfit kann sowohl Kalialaun als auch Chromalaun und ähnliche Verbindungen mit Fixiernatronlösung gemischt werden, ohne dass die bekannte Zersetzung unter Schwefelabscheidung eintritt.

---

[1]) A. Lainer: Über Pockenbildung bei Celloidinpapieren und deren Vermeidung. (Phot. Corr. 1897.)

Digitized by Google

Es wurden für den Celloidinpapierprocess folgende Vorrathslösungen hergestellt:

Lösung *A*.		Lösung *B*.	
Wasser	500 *cm*³	Wasser	1000 *cm*³
Natriumsulfit	120 *g*	Kalialaun	140 *g*

Lösung *C*.

Wasser	1000 *cm*³
Unterschwefligsaures Natrium .	200 *g*

Man mischt vor dem Gebrauche je

Alaunlösung *B*	200 *cm*³
Natriumsulfitlösung *A*	50 *cm*³
Fixierlösung *C*	250 *cm*³

Nach ungefähr 10 Minuten werden die Bilder aus dem Fixierbade genommen und bei einem vier- bis fünfmaligen Wasserwechsel gewässert etc. Dieses Fixierbad wird jedesmal frisch verwendet.

Der Gebrauch des gemischten Alaun- und Fixierbades ist bequemer und billiger als die Verwendung der kräftig wirkenden Formalinlösung. Die Formalinlösung könnte im Vereine mit Natriumsulfit ebenfalls dem Fixierbade zugesetzt werden, jedoch kann die Formalinlösung viel vollkommener ausgenützt werden, wenn man sie für sich gebraucht, da das Fixierbad oft zu erneuern ist. Das Formalinbad ohne Sulfitzusatz kann eventuell auch vor dem Fixieren in Verwendung kommen.

Auswaschen der Copien. Die fixierten Copien werden am besten in großen Tassen, Schichtseite nach unten, unter fortwährender Bewegung ausgewaschen. Nach etwa 5 Minuten wird das Wasser vollständig abgegossen und abermals reines Wasser in Verwendung gebracht. Dieser Vorgang wird 3—4mal wiederholt; im fünften Waschwasser kann man die Copien noch 15 Minuten sich selbst überlassen. — Die Verwendung von Waschvorrichtungen und fließendem Wasser kürzt die Waschzeit nicht ab; im Gegentheil, das Auswaschen ist zu verlängern, wenn nicht von Zeit zu Zeit eine vollständige Entleerung des Gefäßes vorgenommen wird. — Es wurde in neuerer Zeit wiederholt auf Grund genau durchgeführter Experimente nachgewiesen, dass es zwecklos, ja schädlich für die Copien ist, selbe allzulange im Waschwasser liegen zu lassen; bei sehr hartem Brunnenwasser ist es empfehlenswert, als letztes Waschwasser Regenwasser zu verwenden. Wichtig ist ein wiederholter vollständiger Wasserwechsel während des Waschens und die Bewegung der Copien.

Ausbleichen. Die vollständige Entfernung des Fixiernatrons ist sehr wichtig, um ein späteres Ausbleichen der Copien zu verhüten, denn unterschwefligsaures Natrium scheidet Schwefel ab und veranlasst die Bildung von Schwefelsilber, welches sich in den zarten Schichten leicht oxydiert. Feuchtigkeit beschleunigt diesen Oxydationsprocess. Man muss aber auch saure Klebemittel vermeiden. Thatsächlich goldgetonte Copien deren Bildträger indifferent sich verhalten, zeigen eine außerordentliche Haltbarkeit, selbst beim monatelangen Aussetzen der Bilder im Auslagekasten.

Über die Verwendung von Zwischenbädern, um Spuren von unterschwefligsaurem Natrium zu zerstören, wurde schon früher berichtet.

Es wurden für diesen Zweck folgende Lösungen empfohlen: a) 20 *g* Kaliumchlorid in 100 *cm*³, b) 1000 *g* Zinkvitriol in 100 *cm*³ Wasser. Beide Lösungen werden zusammengegossen und die Mischung auf 1 Liter verdünnt. Die kurzgewaschenen Bilder werden in diese Mischung, welche vor dem Gebrauche mit 5—10 Theilen Wasser zu verdünnen ist, während 10 Minuten eingetaucht,[1]) dann abermals gewaschen.

Metallgegenstände können, nachdem sie mit Wasser und Seife gut gereinigt, in einem alten Fixierbad versilbert werden, indem man sie in das Bad einhängt. Nach kurzer Zeit nimmt man den Gegenstand heraus, spült ihn

[1]) Phot. Wochenbl. 1894. S. 449.

Digitized by Google

ab und poliert ihn mit einem weichen Leder. Der Process wird mehreremale wiederholt. Will man eine besonders dicke Silberschichte, so befestigt man an dem Gegenstand einen Draht, an dessen Ende eine Zinkplatte gehängt wird, von so viel Quadratcentimeter Oberfläche, als der Gegenstand Quadratdecimeter hat. Die Farbe des Silbers bei alten Fixierbädern ist gelblich; will man sie rein weiß haben, so verwendet man eine Lösung von unbelichtetem Chlorsilber in Fixiernatron.

Eine conc. Fixiernatronlösung eignet sich sehr gut zum Putzen angelaufener Silbergegenstände.

Quantitative Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfaten nebeneinander.[1])

Die Alkali- und Erdalkalisulfide werden durch Chlormagnesium zersetzt und geben beim Kochen den Schwefelwasserstoff vollkommen ab: $2\,Na_2S + 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2 + 4\,NaCl$. — $Mg(SH)_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,H_2S$. Der bei der Zersetzung auftretende Schwefelwasserstoff wird durch einen Kohlensäurestrom in überschüssige, titrierte Jodjodkaliumlösung geleitet, der Jodüberschuss zurücktitriert und dadurch die Menge des Schwefelwasserstoffes ermittelt. Nach dem Erkalten des Zersetzungskolbens wird zunächst zur Zersetzung der Thiosulfate Quecksilberchlorid im Überschusse zugegeben: $Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = HgS + Na_2SO_4 + 2\,HCl$ und hierauf mit Salzsäure destilliert. Die entweichende, schweflige Säure wird wieder durch Auffangen in titrierter Jodlösung und Zurücktitrieren des Jodüberschusses bestimmt. — Die Bestimmung der Thioschwefelsäure erfolgt in neuer Probe, welcher man zunächst Jod bis zur Blaufärbung der Stärke zusetzt. Aus den Sulfiden wird dadurch Schwefel ausgeschieden, die Sulfite werden zu Sulfaten, die Thiosulfate zu Tetrathionaten oxydiert. Letztere werden durch Salzsäure bei Gegenwart von Aluminium zu Schwefelwasserstoff reduciert und dieser wie früher bestimmt.

Natriumchlorid NaCl wird bergmännisch als Steinsalz und mittels Salinenbetrieb, sowie aus dem Meerwasser gewonnen. Kochsalz krystallisiert in durchsichtigen Würfeln. Das gewöhnliche Kochsalz enthält meistens geringe Mengen von Magnesiumsalzen, die es hygroskopisch machen, ferner ist es verunreinigt durch Na_2SO_4, $CaCl_2$ etc. Es löst sich in 3 Th. Wasser, im Alkohol ist es sehr schwer, im Äther gar nicht löslich.

Es findet Verwendung zur Fällung des Silbers als Chlorsilber aus den Waschwässern der Albumincopien; manche Photographen pflegen das letzte Waschwasser der Copien mit etwas Kochsalz zu versehen, um jede Spur Silbernitrat zu zerstören; die Bilder erhalten dabei einen Stich ins Röthliche; dieser Zusatz muss jedoch minimal gehalten werden, weil sonst das Färben oder Tonen im Goldbade schlecht vor sich geht; andererseits erleichtert der röthliche Farbenton das Erkennen des richtigen Färbungsgrades. Das Natriumchlorid findet ferner Verwendung zur Herstellung von Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen, [es empfiehlt sich dazu das sog. Edelsalz (Sal gamae)] und zum Salzen der Positivpapiere. Kochsalzlösungen lösen etwas Chlorsilber, indem sich ein Doppelsalz (NaCl. AgCl) bildet; auch zum Abschwächen von Chromat-Gelatinebildern können

[1]) W. Feld, Chem. Industrie 1898, aus Österr. Chemiker-Zeitung.

Digitized by Google

Kochsalzlösungen verwendet werden. Zu Bromsilberemulsion (0·1 *g* pro Liter) gesetzt, wirkt es klar haltend, ohne wie Bromkalium harte Negative zu erzeugen.

Natriumhypochlorit NaClO ist als Eau de Labarraque im Handel. Diese gelblich-grüne Flüssigkeit enthält neben Hypochlorit viel Chlornatrium. Dient als Oxydations- und Bleichmittel.

Natriumjodid $NaJ + 2H_2O$ bildet zerfließliche Krystalle, es verwittert an der Luft, löst sich sehr leicht im Wasser, ziemlich leicht im Alkohol (1 : 12); in seinen übrigen Eigenschaften ist es dem Jodkalium ähnlich.

Natriumbromid $NaBr + 2H_2O$ bildet zerfließliche Krystalle; es ist leicht löslich im Wasser, schwerer im Alkohol (1 : 16). Natriumbromid und Natriumjodid kommen oft unrein im Handel vor; die Verunreinigungen sind ähnlich wie beim Jodkalium.

Zum Zerstören der Farbschleier auf Negativen empfiehlt Ménière folgende Lösung: Wasser 1000, Bromnatrium 5, Brom 1 cm^3. Das Negativ bleicht in dieser Lösung in 10 Minuten aus, wird dann 10 Minuten gewaschen und nach vollständigem Abdunsten des Brom mit Amidol entwickelt, bis das Negativ von der Rückseite schwarz aussieht. — Lichtschleier kann man zerstören, wenn man die Platte nach dem Bleichprocesse 1—2 Minuten lang in 2%iges Fixierbad bringt. (Das Arbeiten mit Brom ist sehr unangenehm!)

Natriumfluorid NaFl erhält man durch Sättigen der Flussäure mit Soda; es dient zum Mattätzen von Glas.

Natriumphosphate. Das neutrale Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$, reagiert stark alkalisch, absorbiert Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Salz oder Dinatriumphosphat Na_2HPO_4; es ist beständiger und ist das gewöhnliche, phosphorsaure Natrium des Handels; es krystallisiert mit $12H_2O$ in großen Krystallen, die an der Luft verwittern; die Lösung absorbiert ebenfalls Kohlendioxyd.

Beim Erhitzen auf 300° verwandelt es sich in Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$, welches beim Kochen mit Salpetersäure in das primäre Salz oder Mononatriumphosphat NaH_2PO_4 übergeht. Dieses Salz krystallisiert mit $4H_2O$ und kann dargestellt werden durch Sättigen von 980 *g* Phosphorsäure von 20% mit 286 *g* krystallisierter Soda und krystallisieren lassen. Es wird im Anilinprocess und zu Tonbädern verwendet. Bei 200° verwandelt es sich in saures Natriumpyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$ und bei 240° in Natriummetaphosphat, $NaPO_3$. Letzteres löst beim Schmelzen Metalloxyde auf und es entstehen Salze der dreibasischen Phosphorsäure:

$$NaPO_3 + CuO = CuNaPO_4.$$

Man erhält die sogenannten Phosphorsalzperlen, welche charakteristisch gefärbt sind und zur Nachweisung der Metalle dienen.

Das primäre Natriumphosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$ reagiert sauer und kann statt der Phosphorsäure zur Platintonung der Celloidinpapiere verwendet werden.

Natriumammoniumphosphat $NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$ wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen verwendet.

Digitized by Google

Sulfantimonsaures Natrium (Antimonsulfid-Schwefelnatrium, Schlippe'sches Salz) $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ bildet blassgelbe Krystalle. Findet Verwendung zur Verstärkung von Negativen.

Tetraborsaures Natrium oder Borax $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die an der Luft oberflächlich verwittern und beim Erhitzen unter Volumzunahme ihr Krystallwasser verlieren. 8 Th. Borax lösen sich in 100 Th. Wasser und geben damit eine alkalisch reagierende Flüssigkeit.

Borax findet in der Ph. zu Gold-Tonbädern häufig Verwendung. — Eine Auflösung von 50 Th. Borax in 500 Th. löst beim Erwärmen 100 Th. Schellack, allmählich setzt man Spiritus zu, bis eine vollständige Klärung erreicht wird; dieser Lack dient für Lichtdrucke auf Kreidepapier; auch Negativlacke lassen sich auf ähnliche Weise erzeugen. — Borax gebraucht man beim Löthen der Metalle, er wirkt als Reductionsmittel bei Metalloxyden und löst Oxydschichten auf; er dient als Zusatz beim Einschmelzen von geröstetem Schwefelsilber (100 Th. geröstetes Schwefelsilber, 50 Th. Borax, 28 Th. Salpeter). 4 Th. Borax und 3 Th. Bittersalz dienen als Flammenschutzmittel für Gewebe etc.

Natriumcarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$ $(M = 286)$[1]) oder **Soda** bildet große Krystalle, die an der Luft rasch verwittern und zerfallen. Durch Erhitzen erhält man die calcinierte Soda. 21 Th. Krystallsoda lösen sich in 100 Th. kaltem Wasser, die Lösung reagiert stark alkalisch.

Zur Darstellung dient der sog. Leblanc-Process: a) $H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$ b) $3Na_2SO_4 + 13C + 4CaCO_3 = 3Na_2CO_3 + 14CO + Ca_4OS_3$ (Calciumoxysulfid); ferner der Ammoniakprocess: a) $2NaCl + 2(NH_4)HCO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$. Beim Glühen verwandelt sich das Bicarbonat in Carbonat $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$; aus dem NH_4Cl wird das Ammoniak durch Glühen mit Kalk wieder gewonnen.

Verunreinigungen sind vorhanden, wenn eine mit Salpetersäure übersättigte Sodalösung bei Zusatz von Baryumnitrat und Silbernitrat einen Niederschlag gibt.

Soda verwendet man für Entwicklungszwecke, zum Neutralisieren der Silberbäder, zum Reinigen von Glasplatten, als Zusatz zu Gelatine-Emulsionen, zur Beschleunigung des Reifungsprocesses und Erhöhung der Empfindlichkeit. Gesilbertes Albuminpapier zwischen Fließpapier, welches mit 10% Sodalösung getränkt wurde, gepresst, hält sich nahezu eine Woche ohne zu vergilben.

Natriumbicarbonat $NaHCO_3$ (doppeltkohlensaures Natrium) geht schon bei 40° in das neutrale Carbonat über. Es bildet kleine Krystalle, löst sich im Wasser im Verhältnisse 1 : 10, reagiert schwach alkalisch und auf Phenolphtalein nahezu neutral. — In der Photographie verwendet man es zu raschtonenden Goldtonbädern; als Zusatz für Negativ-Entwickler ist es nicht geeignet, wohl aber für Entwickler von Chlorsilberplatten.

Natriummetasilicat, Na_2SiO_3, **Natriumwasserglas**, $Na_2Si_4O_9$, ist in chemischer Beziehung analog dem Kaliwasserglas; für die

[1]) Statt 286 *g* kryst. Soda sind nur 106 *g* calc. Soda in Verwendung zu bringen (Na_2CO_3, $M = 106$).

Digitized by Google

Vorpräparation im Lichtdruck ist nicht jede Sorte geeignet und muss ihre Eignung erst durch Versuche festgestellt werden. Natriumwasserglas bildet eine durchsichtige, glasartige, farblose, gewöhnlich aber gelblich, bräunlich oder grünlich gefärbte Masse, welche als Pulver sich leicht in kochendem Wasser zu einer dicken Flüssigkeit löst. Diese Lösung kommt im Handel 33- und 66gradig vor, womit angezeigt wird, dass in ersterem in 100 Th. Wasserglas 33 Th. festes Wasserglas und 67 Th. Wasser enthalten sind.

Es ist durch Säuren leicht zersetzbar und selbst die Kohlensäure der Luft vermag daraus Kieselsäure abzuscheiden, dabei geht es in einen unlöslichen Zustand über. Das Wasserglas muss in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Doppelwasserglas ist ein Gemenge von Kalium- und Natriumwasserglas.

Analytische Reactionen: Natriumsalze färben die Flamme gelb; betrachtet man diese Flamme durch ein Kobaltglas, so absorbiert letzteres die gelben Strahlen und man kann nun eventuell vorhandenes Kalium deutlich erkennen. — Eine neutrale oder alkalische Natriumlösung gibt mit einer Lösung von saurem pyroantimonsauren Kalium einen krystallinischen Niederschlag.

Lithium.

Das Lithium Li ist ein silberweißes Metall, ist viel härter als Kalium und Natrium, aber weicher als Blei, lässt sich nicht destillieren. Es ist das leichteste Metall. Wasser zersetzt es, ohne sich zu entzünden.

Es bildet ein unschmelzbares Oxyd Li_2O, welches nur langsam ohne Sauerstoffentwicklung im Wasser löslich ist. Erhitztes Lithium verbrennt im Stickgase zu Li_3N.

Lithiumhydroxyd LiOH ist weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd. Es soll in Entwicklern wirksamer sein, als KOH oder NaOH. Es wurde von Lumière dem Paraamidophenol-Entwickler zugesetzt.

Lithiumchlorid LiCl krystallisiert mit $2H_2O$ in Würfeln und zerfließt an der Luft; es ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, daher es zur Bereitung von Chlorsilber-Collodion-Emulsionen vielfach in Verwendung steht.

Lithiumbromid LiBr ist ebenfalls sehr hygroskopisch und im Alkohol leicht löslich; findet zur Herstellung von Bromsilber-Collodion-Emulsionen Verwendung.

Lithiumjodid $LiJ + 3H_2O$ zersetzt sich am Lichte und wird gelb; ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Lithiumnitrat $LiNO_3$ entsteht bei der Wechselwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodlithium mit Silbernitrat:

$$AgNO_3 + LiCl = LiNO_3 + AgCl.$$

Es ist hygroskopisch und im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Digitized by Google

Lithiumcarbonat Li_2CO_3 ist im Wasser schwer löslich ($1^1/_2$:100); es entsteht durch Fällung einer Lithiumchloridlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Das Dicarbonat löst sich etwas leichter im Wasser. In diesen Eigenschaften zeigt das Lithium eine Annäherung an die Erdalkalimetalle. — Lithiumphosphat $Li_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$ ist auch schwer löslich. Lithiumcarbonat wurde als Zusatz zu Eikonogen-Hydrochinon- und Pyrogallol-Entwickler empfohlen, z. B. Pyrogallol, 0·1 *g*, Lithiumcarbonat, 12 *g*, Natriumsulfit, 80 Wasser.

Die Lithiumsalze färben die Flamme carmoisinroth.

Lichtempfindlichkeit der Alkalioxydulsalze. Goldstein hatte 1895 nachgewiesen, dass Alkalihaloïde, welche innerhalb der Entladungsröhre den Kathodenstrahlen ausgesetzt werden, oberflächlich ihre Farbe verändern. Chlornatrium wird gelb, Chlorlithium violett, Bromkalium blau, Jodkalium grün. Diese gefärbten Salze sind stark lichtempfindlich; sie gehen bei der Belichtung rasch wieder in den normalen, farblosen Zustand über.

2. Erdalkalimetalle (Ba, Sr, Ca).

Diese Metalle sind etwas luftbeständiger, härter und schwerer als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser nur langsam, bilden schwer lösliche Hydroxyde, unlösliche Carbonate, Phosphate, Sulfate, Chromate, Fluoride und Kieselfluoride.

Baryum.

Baryum bildet ein schwer schmelzbares, gelbes Metall, dessen Oxyd, BaO, beim Glühen von Baryumnitrat entsteht und ein äußerst wirksames Trockenmittel bildet. Baryumsuperoxyd BaO_2 entsteht bei gelindem Glühen des Oxydes, es bildet ein weißes, luftbeständiges Pulver, welches zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd dient.

Baryumhydrat $Ba(OH)_2$ ist im Wasser im Verhältnisse 1 : 20 löslich (Barytwasser); die Lösung reagiert alkalisch und gibt mit CO_2 sofort eine weiße Trübung von $BaCO_3$.

Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ löst sich im 12fachen Gewichte Wasser und bildet ein wichtiges Reagens auf Schwefelsäure.

Baryumsulfid BaS entsteht durch Reduction von Baryumsulfat mit Kohle; es bildet den Ausgangspunkt zur Herstellung des Ätzbaryts und der Salze; mit Wasser zerfällt es in das Hydrat und Hydrosulfid: $2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$.

Den bononischen Leuchtstein erhält man, wenn man 5 Th. gefälltes Baryumsulfat mit 1 Th. Holzkohle 30 Minuten über der Gaslampe und dann 10 Minuten über dem Gebläse erhitzt. Die Masse, welche noch warm in Glasröhren gefüllt werden muss, phosphoresciert, wenn sie dem Sonnenlicht oder dem Lichte von brennendem Magnesium ausgesetzt wird, im Dunkeln mit intensivem, orangerothen Lichte. Strontiumsulfat ebenso behandelt gibt eine Masse, die nur schwach gelblich grün leuchtet; reduciert man aber das Salz durch Glühen im Wasserstoffstrome, so erhält man Leuchtsteine, die grün, blau

Digitized by Google

violett und röthlich phosphorescieren, und wenn man das Carbonat mit Schwefe glüht, erhält man Massen, die blau oder smaragdgrün fluorescieren.

Baryumsulfat $BaSO_4$ findet sich in der Natur als Schwerspat; es wird als feines, weißes Pulver durch Fällen der Barytsalze mit Glaubersalz oder anderen löslichen Sulfaten erhalten. Es wird als weiße Farbe, Permanentweiß (blanc fixe), in der Papier- und Cartonfabrication verwendet und ist insbesondere für die Herstellung des Barytstriches der Chromopapiere und der Barytpapiere für Emulsionspapiere von großer Bedeutung, da es mit den Silbersalzen und Säuren der Emulsion nicht reagiert, vorausgesetzt, dass es frei von Sulfiden ist; letztere erkennt man beim Schütteln einer Probe mit Bleiacetatlösung, es darf keine Graufärbung eintreten.

Mattscheiben erhält man durch Überziehen einer Glasplatte mit einer dünnen Schichte einer Baryumsulfat-Emulsion. 10 *g* Gelatine, 5 *g* Baryumchlorid werden in 100 cm^3 Wasser warm gelöst und unter Schütteln 10 cm^3 einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 6) zugefügt. Die entstehende Emulsion wird auf Glasplatten aufgetragen; nach dem Erstarren folgt ein Gerbebad mit Chromalaun und dann ein zweistündiges Waschen.

Zur Herstellung von Druckfarben für den Licht- und Steindruck erhält man im Handel das Glanzweiß, welches sich infolge seiner chemischen Indifferenz zur Herstellung von Mischfarben gut eignet.

Baryumchlorid $BaCl_2 + 2H_2O$ bildet luftbeständige Krystalle, 33·4 *g* lösen sich bei 10° C. in 100 *g* Wasser. Es dient zum Nachweise der Sulfate, mit denen es einen weißen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag gibt, $Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl$. 1 *g* Gelatine wird von 100 cm^3 einer 15%igen Baryumchloridlösung aufgelöst, diese Lösung fault nicht.

Baryumcarbonat $BaCO_3$ wird erhalten, wenn man eine Chlorbaryumlösung mit Ammoniumcarbonat fällt; es stellt ein weißes Pulver dar. Als Zusatz zu Goldtonbädern (4 *g* pro 1000 cm^3 Goldchlorid 1 : 1000) neutralisiert es nach etwa 5 Stunden die Säure und veranlasst purpurbraune Töne. In der Natur findet sich das Mineral als Witherit.

A. R. Baryumsalze färben die Flamme gelbgrün; Schwefelsäure und Sulfate fällen unlösliches, weißes Baryumsulfat.

Strontium.

Das Metall ist etwas heller gefärbt als Calcium und findet sich als Begleiter desselben in Mineralien.

Es bildet das Oxyd SrO, Strontiumsuperoxyd SrO_2, Strontiumhydrat $Sr(OH)_2$, im kalten Wasser schwerer löslich als $Ba(OH)_2$; es verwandelt sich beim heftigen Glühen in SrO, während $Ba(OH)_2$ unverändert bleibt.

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$ ist im Wasser leicht löslich, bildet sich in Emulsionen bei der Wechselwirkung des Chlorides mit Silbernitrat. Es ist im

Digitized by Google

Alkohol löslich. Rothes bengalisches Feuer: 56 *g* Strontiumnitrat, 24 *g* Schwefelblumen (oder Schellack) und 20 *g* Kaliumchlorat.

Strontiumsulfat $SrSO_4$ sehr schwer löslich im Wasser, wird aus Strontiumlösungen mittels Gipslösung ausgefällt.

Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ ($MG = 266{\cdot}2$) löst sich sehr leicht im Wasser, schwieriger im Alkohol, beim Erhitzen bildet es das wasserfreie, hygroskopische Salz. Es wird im Vereine mit Lithiumchlorid zur Herstellung von Chlorsilber-Collodion-Emulsionen verwendet.

Strontiumbromid $SrBr_2 + 6H_2O$ leicht löslich im Wasser, schwerer im Alkohol.

Strontiumjodid SrJ_2 kommt als wasserfreies Salz in den Handel; wird als Jodierungssalz im nassen Collodionverfahren verwendet.

Strontiumcarbonat $SrCO_3$ wird durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat aus den löslichen Salzen gefällt.

A. R. Strontiumsalze färben die Flamme carmoisinroth.

Calcium.

Das Metall besitzt eine gelbe Farbe und hält sich an trockener Luft ziemlich lange unverändert. Seine Verbindungen sind außerordentlich verbreitet. Das Calciumoxyd CaO oder gebrannter Kalk bildet eine weiße, erdige Masse von laugenhaftem Geschmack und alkalischer Reaction und wird durch Glühen von $CaCO_3$ Kalkstein, Marmor, Muschelkalk etc. gewonnen. Beim Übergießen mit Wasser erhitzt sich gebrannter Kalk stark, wobei **Calciumhydrat** $Ca(OH)_2$, gebildet wird; dessen wässerige Lösung, das Kalkwasser, zieht Kohlendioxyd aus der Luft an und unlösliches Calciumcarbonat scheidet sich aus; der im vorhandenen Wasser unlösliche Theil des Hydrates bildet einen weißen Brei (Kalkmilch). Im Zuckerwasser löst sich ziemlich viel Calciumhydrat, solche Lösungen wurden wiederholt statt der Soda als Zusatz zu Entwicklern empfohlen.

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ ist sehr hygroskopisch und zerfließlich, im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; findet sich in Emulsionspapieren, bei denen Silbernitrat mit Calciumchlorid umgesetzt wurde.

Calciumsulfid CaS bildet eine weiße, im Wasser unlösliche Masse, die an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff riecht. Calciumsulfid leuchtet im Dunkeln, wenn es früher dem Lichte ausgesetzt war. (Balmain'sche Leuchtfarbe.)

Calciumsulfat $CaSO_4$ findet sich in der Natur als Gips, Alabaster. Es ist im Wasser nur schwer löslich (Gipssolution). Calciumsulfat findet sich im Brunnenwasser; auch manche Filtrierpapiere enthalten Gips, welcher zur Bildung von Silbersulfat Ag_2SO_4 in Silberbädern Veranlassung geben kann. Gebrannter Gips gibt mit Wasser gemengt einen schnell erhärtenden Brei, daher erklärt sich dessen Anwendung zur Herstellung von Abgüssen für Galvanoplastik, welche mittels Graphit leitend gemacht werden.

Calciumsulfit $CaSO_3$ ist unlöslich; dessen Auflösung in schwefliger Säure bildet das Calciumbisulfit $Ca(HSO_3)_2$, welches als Antisepticum Verwendung findet; letzteres Salz wurde auch als

Digitized by Google

Zusatz zu einem Hydrochinon-Diapositiv-Entwickler verwendet und zum Entfärben von Entwicklungsschleiern.

Calciumchlorid $CaCl_2 + 6H_2O$ bildet zerfließliche Krystalle; bei 200° wird es wasserfrei, bildet dann eine weiße, poröse Masse, welche sehr energisch Wasser anzieht und zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten, z. B. von Alkohol, lichtempfindlichen Papier etc. verwendet wird. Es ist im Alkohol und Wasser leicht löslich, reagiert sauer; mitunter wird es zur Erzeugung von Chlorsilber-Collodion verwendet.

Calciumhypochlorit $Ca(ClO)_2$ unterchlorigsaures Calcium ist nebst $CaCl_2$ ein Bestandtheil des Chlorkalks. Der Chlorkalk stellt ein weißes, lockeres Pulver von chlorähnlichem Geruche dar. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch und wirkt bleichend. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure frei macht, auch in geschlossenen Räumen zersetzt es sich allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff; die Zersetzung wird durch Luft und Wärme beschleunigt und kann explosionsartig auftreten. Verdünnte Säuren entwickeln daraus Chlor. Silberflecke an den Fingern können durch Chlorkalk und nachheriges Fixieren mit unterschwefligsaurem Natrium entfernt werden.

Calciumfluorid $CaFl_2$ findet sich in der Natur als Flusspath. Es schmilzt sehr leicht in der Rothglut und dient daher als Flussmittel beim Verschmelzen von Erzen. Durch Erhitzen oder durch Insolation wird es stark phosphorescierend; es dient zur Darstellung des Fluorwasserstoffs:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl.$$

In fein pulverisiertem Zustande wird der Flusspath zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Trockenplatten für Röntgen-Photographie verwendet.

Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ findet sich im Mineralreiche, in den Knochen. Es ist unlöslich im Wasser, löslich in Essigsäure.

Calciumcarbid CaC_2 wird dargestellt, indem man im elektrischen Ofen ein inniges Gemenge von 100 *kg* gepulverten Ätzkalk und 60 *kg* trockenen Coaksstaub partienweise einträgt. Mit Wasser übergossen bildet sich daraus Acetylengas C_2H_2.

Calciumcarbonat $CaCO_3$ findet sich als Marmor, Kalkstein etc.; in der Rothglühhitze zersetzt es sich in Ätzkalk, CaO und Kohlendioxyd CO_2. Die wässrigen Lösungen der Calciumsalze werden durch ein lösliches Carbonat als weißes Calciumcarbonat gefällt:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl.$$

In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat unlöslich, aber es löst sich etwas in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von primärem Carbonat $Ca(HCO_3)_2$; daher enthalten die natürlichen

Digitized by Google

Wässer kohlensaures Calcium gelöst, welches beim Stehen oder Erwärmen des Wassers als secundäres Carbonat ausgeschieden wird.

Calciumcarbonat wird wie alle anderen Carbonate durch Säuren zersetzt, wobei Kohlendioxyd unter Aufbrausen entweicht:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + CO_2.$$

Der Solenhofener Kalkstein[1]), welcher in der Lithographie Verwendung findet, besteht ebenfalls hauptsächlich aus $CaCO_3$ nebst etwas Thon- und Kieselerde; er ist ein gelblichweißer, schiefriger Kalkstein, der zu Solenhofen und Pappenheim im Jura in Baiern vorkommt. Steine aus reinem $CaCO_3$, wie der carrarische Marmor, sind zum Steindrucke[2]) nicht brauchbar, da sie das Fett zu wenig eindringen lassen und sich die Zeichnung sehr leicht darauf verwischt. Der beste lithographische Stein hat eine hellgraulichgelbe ins Grün spielende Farbe und feines, ganz gleichmäßiges Korn. Für die meisten Zwecke sind diese härteren Steine den weicheren von weißer und gelblicher Farbe vorzuziehen, letztere eignen sich nur für gröbere Arbeiten; sie bekommen beim Schleifen eine weniger feine Oberfläche als harte Steine.

Steine mit Kalkadern, welche das Wasser einsaugen, wenn man den Stein befeuchtet, geben Anlass zum Springen und nehmen beim Druck die Farbe leicht an. Ähnlich verhalten sich die Kalkflecken, welche den Steinen ein marmoriertes Aussehen geben.

Glasgallen, Krystallisationen (Kiesel) nehmen dagegen keine Druckfarben an und geben Veranlassung zu weißen Linien.

Rostadern, welche von Eisenoxyd herrühren, erscheinen als rothe Linien und veranlassen häufig ein Springen der Steine. Dunkelfärbige Adern zeigen sich beim Abdrucke gerne als schwarze Linien, weißliche Adern bilden meist Vertiefungen und stellen sich auch auf dem Abzuge als weiße Linien dar.

Pflanzenbilder sind gewöhnlich Ergebnisse metallischer Einflüsse und bedecken meistens kleine Risse, welche das Springen des Steines nach sich ziehen können..

Infolge der feinen Porosität besitzt der Stein einen gewissen Grad von Aufsaugungskraft, andererseits hat das kohlensaure Calcium die Eigenschaft, durch Säuren zersetzt zu werden.

Herr Kampmann, Fachlehrer für Lithographie, übergab mir drei verschieden harte Lithographiesteine aus Solenhofen mit der Bemerkung, dass es höchst wünschenswert wäre, Analysen dieser Proben zu besitzen, einerseits da die bekannten Analysen sehr von einander abweichen, andererseits aber durch weitere Analysen vielleicht irgend ein Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Verwendbarkeit der Steine erkennbar würde.[3])

---

[1]) Ähnlich dem Solenhofener Kalkstein sind solche aus Chateauroux, Guidemon bei Du-le-Roi, aus den preußischen Rheinprovinzen, Maxen in Sachsen, England, Nordamerika, Polen bei Brzozowka.

[2]) H. Weishaupt, Das Gesammtgebiet des Steindruckes.

[3]) A. Lainer: Die chemische Zusammensetzung der lithographischen Steine aus Solenhofen.

Digitized by Google

Bekannt ist die Analyse Schlumbergers in Engelmanns „Lithographie“ 1840, pag. 98, nach welcher die chemische Zusammensetzung des Steines folgende ist:

Kohlensaurer Kalk	97·22
Kiesel	1·90
Alaunerde	0·28
Eisenoxyd	0·46

Ferner stellte mir Herr Fachlehrer Kampmann zwei bisher nicht publicierte Analysen der Herren Prof. Dr. Feichtinger in München (1885) und Dr. Th. Werner in Breslau (1876) zur Verfügung.

Herr Prof. Dr. Feichtinger analysierte zwölf Steinplatten aus Solenhofen, welche durchwegs, trotz ihrer physikalischen Eigenschaften, chemisch sehr ähnlich zusammengesetzt erscheinen, wie folgende Tabelle zeigt:

	Calcium-carbonat	Eisen-oxyd	unlöslich in Salzsäure (Thon)
gelblich weiß	97·88	0·79	1·33
	98·00	0·58	1·42
	98·10	0·53	1·37
	98·06	0·32	1·62
	98·39	0·40	1·21
grünlich weiß	98·14	0·43	1·43
	97·79	0·46	1·75
grau	97·90	0·37	1·73
	98·06	0·40	1·54
	97.76	0·42	1·82
	97·25	0·35	1·88
	97·95	0·40	1·08

Herr Prof. Dr. Feichtinger bemerkt dazu, dass sämmtliche zwölf Steine außerdem noch äußerst geringe Mengen von kohlensaurer Magnesia und organischer Substanz enthalten.

Sehr abweichend von den bisher angeführten Analysen sind jene des Herrn Dr. Th. Werner, Director des polytechnichen Institutes und analytisch-chemischen Laboratoriums in Breslau. Er fand:

	blauen Stein	gelben Stein
Kieselsäure chem. gebunden	19·11	21·37
„ frei	14·16	9·99
Thonerde	8·05	12·02
Kohlensaurer Kalk	53·62	49·93
Magnesia	1·28	1·82
Kohlensaure Magnesia . . .	2·21	3·17
Alkalien	0·07	0.18
Eisenoxyd	0·16	0·02
Manganoxyd	0·02	—
Wasser chem. gebunden . .	1·12	1·21
„ hygroskopisch . . .	0·20	0·19

Während die Analysen Schlumbergers und Dr. Feichtingers den Lithographiestein der Hauptsache nach als Calciumcarbonat erscheinen lassen, weichen die Analysen von Dr. Werner sehr bedeutend in ihren Resultaten davon ab und fällt besonders der hohe Gehalt an Kieselsäure (circa 30%) und Thonerde (circa 10%) bei circa 50—53% Calciumcarbonat auf. Infolge der Verschiedenheit der Analysen und um einen Einblick in die Zusammensetzung der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theile der Steine zu bekommen, entschloss ich mich, die mir zur Verfügung gestellten drei Gesteinsarten einer eingehenden Analyse zu unterziehen.

Digitized by Google

Die Steine wurden zu dem Zwecke in kleinere Stücke zerkleinert und soweit als möglich nur homogen erscheinende Stückchen zur Analyse ausgewählt, um das Resultat der Analyse des eigentlichen Lithographiesteines nicht durch Beimengung zufälliger Einsprengungen im Steine, wie Kalkadern, Glasgallen, Krystallisationen (Kiesel) oder Rostadern zu beeinflussen.

In Folgendem sind die Resultate der von mir vorgenommenen Analysen eines harten, eines mittelweichen und eines weichen Steines zusammengestellt.

		I. schwarzgrau (hart) %	II. hellgrau (mittelweich) %	III. gelblich weiß (weich) %
Kohlensaures Calcium	in verdünnter Salzsäure löslich	96·39	95·44	97·03
Eisenoxyd		0·08	0·08	0·07
Aluminiumoxyd		0·45	0·24	0·22
Kieselsäure		0·07	0·06	0·07
Kohlensaures Magnesium		0·82	1·59	0·24
Hygroskopisches Wasser		0·26	0·19	0·16
Eisenoxyd	in verdünnter Salzsäure unlöslich	0·05	0·23	0·15
Aluminiumoxyd		0·45	0·67	0·40
Kieselsäure		1·02	1·14	1·09
Wasser und organische Substanz		0·42	0·23	0·64

Die Resultate dieser Analysen zeigen, dass letztere thatsächlich der Hauptsache nach aus kohlensaurem Calcium bestehen. Vollkommen abweichend bleibt jedoch die Analyse Dr. Werners, welcher statt 95—97% Calciumcarbonat nur 49·9—53·6%, und statt 1·09—1·2% Kieselsäure (nach meiner Analyse) 31—33% derselben fand; wenn die von Dr. Werner analysierten Steine wirklich aus Solenhofen waren, so finde ich für diese außerordentliche Verschiedenheit der Arbeitsresultate derzeit keine Erklärung, denn die Annahme, dass zu Dr. Werners Analysen Steine mit Kieseladern verwendet wurden, erscheint sehr unwahrscheinlich, auch sprechen die für die Kieselsäure in zwei verschiedenen Steinen gefundenen und wenig differierenden Resultate (31·36% und 33·27%) dagegen.

Es ist vom Interesse, bezüglich der Verwendbarkeit des Lithographiesteines und seiner chemischen Zusammensetzung einen Zusammenhang zu suchen. Nebst dem Hauptbestandtheile des Steines, dem Calciumcarbonat, dürfte die Kieselsäure einen maßgebenden Factor bilden, da ein größerer Kieselsäuregehalt eventuell größere Härte bedingen könnte. Thatsächlich ergibt Dr. Werners Analyse bei dem blauen Stein nur 33% Kieselsäure, bei dem weicheren, gelben Stein nur 31%; dazu kommt noch zu beachten, dass bei dem harten Steine 19% chemisch gebundene und 14% freie Kieselsäure, und bei dem weichen Steine 21% gebundene und nur 9·9% freie Kieselsäure gefunden wurden.

Die Analyse Dr. Feichtingers gibt über diese Verhältnisse leider keine Aufschlüsse; Schlumberger gibt ohne Rücksicht auf die Steinsorte den Kieselsäuregehalt mit 1·9% an, und auch meine Analysen ergeben diesbezüglich keine auffallenden Differenzen. Ich fand in den drei verschiedenen Steinsorten nur 0·06—0·07% lösliche Kieselsäure, und auch die aufgeschlossene Kieselsäure variiert nur zwischen den Zahlen 1·02 und 1·14, somit weicht die Angabe Schlumbergers über die Gesammtkieselsäure von meinen Angaben wenig ab.

Auch die übrigen quantitativen Verhältnisse in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Lithographiesteine, wie Aluminiumoxyd, Magnesia und Eisenoxyd, lassen keine außergewöhnlichen Differenzen erkennen. Ich bemerke hier noch, dass man die Farbe der Lithographiesteine mit dem Eisengehalte insoferne in Zusammenhang bringt, als in den meisten Gesteinen Umfärbungsprocesse stattfinden, bei welchen infolge oxydierender Einflüsse das Eisenoxydul in Eisenhydroxyd übergeführt wird, ein Vorgang, welcher hauptsächlich in den oberen Gesteinsschichten durch circulierendes Wasser veranlasst

Digitized by Google

wird[1]). Auffallend ist es, dass die härteren Steine stets dunkler gefärbt sind als die weicheren. Nachdem nun Prof. Toula hervorhebt, dass in den Tiefen die graublaue, in den Oberen aber die lichtgraue bis strohgelbe Lage vorherrscht, andererseits die Solenhofer Plattenkalke durch Absätze feinsten Schlammes, der als zarte Trübung in vollkommen ruhigem Wasser schwebte, entstanden sind, so glaube ich die Verschiedenartigkeit des Kornes auf die verschiedenen Druckverhältnisse in dem sich absetzenden Schlamme zurückführen zu dürfen, wobei die unteren Schichten gleichzeitig eine größere Dichte aufweisen müssen.

Diese Ansicht wird auch durch die von mir vorgenommene Dichtenbestimmung bestätigt, nach welcher der blaugraue Stein die größte, der hellgelbe Stein die geringste Dichte (also größere Porosität) besitzt, wie folgende Zahlen zeigen:

	Dichte
Blaugrauer Stein	2·730
hellgelber Stein	2·698
gelblichweißer Stein	2·675

Nachdem die Analyse der mir von Herrn Fachlehrer Kampmann zur Verfügung gestellten Solenhofer Kalksteine verschiedener Qualität in chemisch-analytischer Beziehung keine irgendwie bedeutenden Differenzen aufweisen, führe ich deren physikalisch verschiedenes Verhalten auf geologische, auf Bildungs- und eventuelle Umwandlungsprocesse zurück.

Es bleibt die Frage offen, ob ein Kalkstein, welcher eine von meinen Analysen total abweichende chemische Zusammensetzung zeigt, bei sonstiger physikalisch entsprechender Qualification für lithographische Zwecke gut verwendbar ist. Ich glaube, dass letzteres der Fall ist, worauf auch Dr. Werners Analyse von Lithographiesteinen hinweist, sowie die Verwendung metallischer Druckflächen, wie Zink und Aluminium.

Es dürften somit weniger die chemischen, als vielmehr die physikalischen Verhältnisse für die Verwendbarkeit einer Schichte für lithogaphische Zwecke vom Belange sein.

Für die Verwendbarkeit eines Steines für lithographische Zwecke sind dessen physikalische Eigenschaften von großer Bedeutung, nämlich ein gewisser Grad von Porosität, welche eine gleichmäßige Befeuchtung der Oberfläche mit Wasser gestattet; die Aufnahmsfähigkeit der die lithographische Zeichnung bildenden Stoffe, nebst der entsprechenden Widerstandsfähigkeit gegen Druck, wie dies beim Zink und in noch sichererem Grade beim Aluminium der Fall ist. Beim lithographischen Ätzprocesse, wie er jetzt ausgeübt wird, gehen ohne jeden Zweifel chemische Processe vor sich, aber die Lithographie als solche ist weniger ein chemisches Verfahren, als vielmehr ein physikalisches; denn die Lithographie beruht der Hauptsache nach auf der Adhäsion oder Anhangskraft verschiedener Substanzen zu einander, andererseits auf dem Mangel an Adhäsion zwischen Fett und gummihaltiger Oberfläche; die in Tusch oder Tinte ausgeführte Zeichnung muss so fest auf dem lithographischen Stein haften, dass man sie nur durch mechanische Mittel, wie Abschleifen oder chemische Einwirkung wieder vernichten kann; ferner muss zwischen den von der Zeichnung freien Theilen Wasser

[1]) Prof. Toula: „Freie Künste" 1895, pag. 82.

Digitized by Google

angenommen und festgehalten werden, so dass beim Darübergehen der mit fetter Farbe eingeriebenen Walze Adhäsion zwischen Farbe und Zeichnung einerseits, und Abstoßung zwischen Farbe und der mit Wasser gefeuchteten Fläche stattfindet, da ja bekanntlich zwischen Fett und Wasser keine Adhäsion besteht.

Die lithographische Tuschfarbe enthält Seife; die Seifen sind Verbindungen einer Fettsäure mit einem Alkali, sie sind also als Salze zu betrachten. Diese Fettsäuren sind noch schwächer als die Kohlensäure und werden wie diese durch Salpetersäure, Salzsäure etc. aus ihren Salzen ausgetrieben. Schreibt man nun mit der lithographischen Farbe auf den Stein und behandelt die Schrift mit Salpetersäure, so wird das fettsaure Alkali zersetzt, indem das Alkalimetall sich mit der Salpetersäure verbindet, während die Fettsäure frei wird; es bleiben somit die von der Schrift betroffenen Stellen des Steins mit Fett getränkt zurück.

Dieser Process wird immer vor sich gehen, wenn die Schrift Seife enthält, womit aber nicht behauptet ist, dass auch ohne Seife mit anderen in die Poren des Steines eindringenden Materialien, welche beim späteren Einwalzen mit fetter Farbe letztere physikalisch binden, gearbeitet werden könnte; solange man aber in der Praxis seifenhaltiges Schreib- oder Zeichenmaterial verwendet und dann den Stein mit Salpetersäure ätzt, so wird obiger Zersetzungsprocess vor sich gehen, gleichzeitig kann nach Hübl[1]) durch Wechselwirkung mit dem soeben gebildeten Calciumnitrat etwas unlösliche Kalkseife gebildet werden, deren Bildung jedoch für den weiteren Arbeitsgang ohne besonderen Belang sein dürfte.

Mit dem Ätzen vereint man das Gummieren, indem man Gummi und Säure gemischt aufträgt. Das Ätzen hat den Zweck, das Gezeichnete oder die Schrift auf dem Stein unlöslich zu machen; Seife für sich ist im Wasser löslich, die Fettsäure jedoch nicht. Der Stein wird dabei an der Oberfläche chemisch verändert, indem Calciumnitrat entsteht:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Diese Einwirkung ist jedoch von so kurzer Dauer, dass sie kaum merklich wird, sie hat aber den Nutzen, dass der Stein von etwaigen Verunreinigungen befreit wird, die feinen Poren desselben werden mehr geöffnet und zur Aufnahme und Festhalten des Gummis umsomehr befähigt.

Das Ätzen kann auch mit anderen Säuren geschehen und selbst mit salpetersaurem oder salzsaurem Calcium kann das Kalium aus der Seife entfernt werden; was für besonders feine Arbeiten (Kreidezeichnungen) Anwendung findet, wobei der Stein selbst gar nicht angegriffen wird, während die Salpetersäure stets Korn am Stein erzeugt. Die Salzsäure greift die Mitteltinten wenig an, sie wirkt aber auf den Stein nicht so gleichförmig, wie die Salpetersäure. Stark mit Wasser verdünnte Schwefelsäure wird, wo es nur auf eine

[1]) Siehe Hübl: „Die phot. Reproductionsverfahren."

Digitized by Google

schwache Ätzung ankommt, ebenfalls entsprechen; bei stärkeren Ätzungen bildet sich an der Oberfläche des Steins eine Gipsschichte, welche sich abblättert; außerdem dringt auch diese Säure ungleichmäßig in den Stein ein.

Scamoni empfiehlt statt der Scheidewasserätze verdünnte Phosphorsäure und Gummi arabicum, welche Ätze eine größere Reinhaltung der Steinfläche während des Schnellpressendruckes garantiert.

Eine sauer gewordene Gummilösung kann auch als Ätze wirken, daher man besonders im Sommer auf die Reaction der Gummilösung zu achten hat, denn eine saure Gummilösung kann, besonders wenn die Zeichnung nicht mit Conservierfarbe eingeschwärzt wurde, leicht ein Verderben derselben veranlassen.

Die Kleesalzpräparation gibt dem Stein eine vorzügliche Politur für Gravierarbeiten.

Die kräftigste Ätze erträgt die Tusche, dann folgt die Kreide, am schwächsten wird der Umdruck geätzt. Kräftig geätzte Steine gestatten die meisten Abdrücke.[1]) (Federzeichnungen 3°, Kreidezeichnungen 2° Stärke der Ätze.)

Das aufgetragene und eingetrocknete arabische Gummi bezweckt, dass die unbedeckten Stellen des Steins, nachdem man sie mit einem feuchten Schwamme überfahren hat, absolut keine Farbe mehr aufnehmen. Es hat sich nämlich in den Stein bis in beträchtliche Tiefe festgesetzt und kann selbst durch die vielen Waschungen nicht mehr entfernt werden. Ein Gallusabsud verstärkt die Wirkung des Gummis.

Welcher Natur diese Verbindung des Steins mit dem Gummi ist, wurde noch nicht absolut sicher festgestellt, bekannt aber ist, dass Gummilösungen durch verdünnte Säuren zersetzt werden, dass sich dabei Arabinsäure abscheidet, während gleichzeitig Calcium- und Kalisalze der neuen Säure gebildet werden. Diese Arabinsäure ist in kaltem Wasser löslich, aber einmal getrocknet, quillt sie im Wasser nur auf. Diese Arabinsäure kann sich nun als solche in den Poren des Steines festsetzen. Diese getrocknete Arabinsäure wird als Metaarabinsäure bezeichnet, bisher ist für selbe die gleiche Formel angegeben, wie für die Arabinsäure ($C_{10}H_{18}O_9$); thatsächlich verliert auch das Arabin beim Erwärmen bis 150° nichts an Gewicht. Meiner Meinung nach ist es diese Metaarabinsäure, welche in den Poren des Steines sich festsetzt, ohne selben chemisch zu ändern, denn die Arabinsäure zersetzt selbst die leichtlöslichen Alkalicarbonate erst beim Kochen, eine Einwirkung auf festes Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur ist weniger anzunehmen. Auch die Entstehung eines unlöslichen basischen Kalksalzes durch Wechselwirkung der Metaarabinsäure mit dem durch Ätzung entstandenen salpetersaurem Calcium ist nach der bisherigen Kenntnis der arabinsauren Calciumsalze nicht wahrscheinlich, da Neubauer Arabinsäure in der Kälte und Wärme mit wenig und mit überschüssigem Kalk versetzte und die erhaltenen saueren, neutralen und basischen, arabinsauren Calciumsalze durchwegs im Wasser leicht löslich waren.

Durch die Feuchtigkeit schwillt das Arabin auf und bildet eine Art Schwamm, in dem das Wasser festhält, daher die Druckerschwärze abgestossen wird. Will man die Gummipräparatur aufheben, so verwendet man organische

[1]) Siehe Eders Jahrb. 1888. Scamoni, Zur Photolithographie S. 207.

Digitized by Google

Säuren, wie Essigsäure oder Citronensäure, weil Salz- oder Salpetersäure, selbst in sehr verdünntem Zustande, die Zeichnungen auf Stein sehr empfindlich angreifen, die feinsten Tinten entfernen und ein grobes Korn erzeugen. Die Essigsäure aber wirkt weniger ätzend und äußert doch auf die Gummischichte die gewünschte Wirkung, so dass man wieder mit chemischer Tinte zeichnen oder Correcturen vornehmen kann. Alaun wirkt wie Essigsäure, jedoch muss man in beiden Fällen nach Vornahme der Correctur wieder ätzen, wodurch die Zeichnung an Schönheit verliert. Besser wirkt Citronensäure, welche die Gummischichte wegnimmt, ohne der Zeichnung zu schaden, so dass man nach der Nachbesserung den Stein bloß zu gummieren braucht, um dann wieder zu drucken.

Die druckfertige Zeichnung kann man mit Terpentinöl vollständig abwaschen, übergeht man nun den Stein wieder mit Farbe, so erscheint auch die Zeichnung wieder; nach dem Entfernen des Farbstoffes mit Terpentinöl erscheint die Zeichnung etwas heller als der Stein, sie ist auch härter als dieser; alle nebenliegenden Stellen brausen mit Salpetersäure auf, diese Stellen jedoch nicht. Mittels Kalilauge kann man, nachdem man den Stein mit viel Wasser gewaschen, im ganzen oder nur an zu corrigierenden Stellen bei mehrstündiger Einwirkung von der Zeichnung befreien. Hierauf wäscht man gründlich mit Brunnenwasser, lässt trocknen und kann sodann eine neue Arbeit beginnen; das Verfahren ist nicht für alle Fälle anwendbar.

Calciumdicarbonat $Ca(HCO_3)_2$ ist fast in jedem Quellwasser enthalten, 1 Liter mit CO_2 gesättigtes Wasser löst bei 10^0 0·88 *g* Calciumcarbonat auf, wobei sich das Dicarbonat bildet.

Calciumsilicat $CaSiO_3$ findet sich in der Natur als Mineral (Wollastonit). Eine hervorragende Rolle spielt das Calciumsilicat als Bestandtheil des Glases. Die Silicate des Calciums sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und krystallisieren meistens beim Erstarren. Die Silicate des Kaliums und Natriums haben die entgegengesetzten Eigenschaften. Durch Zusammenschmelzen der Silicate des Calciums und der Alkalien erhält man das Glas, d. i. eine amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, welche durch Wasser und Säuren nur wenig angegriffen wird.

Glasartig erstarrende Massen werden erhalten, wenn Metalloxyde wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd in der Glühhitze in sauerstoffreiche Oxyde mehrerer Metalloide (Siliciumdioxyd, Borsesquioxyd, Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd) eingetragen werden.

Große, praktische Wichtigkeit haben die Doppelverbindungen von Calciumsilicat und Natriumsilicat (Fensterglas), die schwer schmelzbaren, kieselsäurereichen Kaligläser (chemische Geräthschaften) und die stark lichtbrechenden Bleigläser (Bleisilicat) und die zu optischen Zwecken verwendeten Borsäure- und Phosphorsäuregläser.

Natronglas (Natrium-Calciumsilicat) ist leicht schmelzbar und wird zu Fensterscheiben, gewöhnlichen Glasgefäßen, photographischen Glasplatten als Träger der lichtempfindlichen Schichte verwendet etc.

Kaliglas oder böhmisches Glas, auch Crownglas genannt (Calcium-Kaliumsilicat), ist schwerer schmelzbar, härter und widerstandsfähiger gegen chemische Einwirkungen. Es wird zu chemischen Glasgefäßen etc. verwendet.

Das Krystall- oder Flintglas (Kalium-Bleisilicat) ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar, bricht stark das Licht und nimmt beim Schleifen hohen Glanz an. Es wird zur Fabrication von optischen Linsen, zu Prismen und Luxusgegenständen verwendet. Das Crownglas wird ebenfalls zu optischen Zwecken verwendet, es ist jedoch bleifrei und enthält vorwiegend Kaliumsilicat.

Digitized by Google

Thalliumflintglas enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium und besitzt ein außerordentliches Lichtzerstreuungsvermögen, auch ist es härter und schwerer als gewöhnliches Flintglas.

Der Strass, welcher zur Imitation der Edelsteine dient, ist ein Bleiglas, welches Bortrioxyd enthält. Auch die undurchsichtigen Emailarten bestehen aus Bleiglas und enthalten unlösliche Beimengungen von SnO_2. Das Milchglas enthält Knochenasche $Ca_3(PO_4)_2$.

Rothe Gläser erhält man durch Zusatz von Kupferoxyd, Eisenoxyd, Gold, gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, grüne durch Kupferoxyd und Chromoxyd, blaue und violette durch Cobaltoxydul und Braunstein.

In der Photographie findet Glas die ausgedehnteste Verwendung.

Die photographischen Objective bestehen aus Flint- oder Crownglas. In Jena werden neue Glassorten für optische Zwecke erzeugt; es finden sich in den Verzeichnissen Phosphat-Crown, Bariumphosphat-Crown, Zinksilicat-Crown, Borat-Flintgläser etc. Es wurden dadurch der Optik neue Wege geöffnet, die Achromatie zu vervollkommnen und die starken secundären Farbenabweichungen zu vermindern oder zu vermeiden. Es werden mittels dieser neuen Glassorten sog. Apochromat-Objective hergestellt. Das größte Hindernis guter optischer Instrumente liegt in der ungleichen Dichte des Glases (Unhomogenität), ein zweiter Fehler ist das Vorkommen von Spannungen, die infolge unrichtiger Abkühlung entstehen. Beide Fehler veranlassen unregelmäßige Strahlenbrechung. Gewisse optische Gläser sind hygroskopisch und veranlassen sehr leicht einen Beschlag der Linsenflächen, wodurch schließlich eine Veränderung des Glases resultieren kann. Eine weitere Anforderung ist in vielen Fällen Farblosigkeit des Glases. Blasen und Steinchen im Objecte veranlassen Lichtverlust, ohne auf den Gang der Strahlen störend zu wirken; sie werden daher im allgemeinen als nicht störend betrachtet.

Die Glaspatten als Träger der lichtempfindlichen Schichten müssen möglichst farblos, vollkommen durchsichtig, glatt und rein sein. Man unterscheidet gewöhnlich rheinisches oder Solinglas und Spiegelglas; letzteres ist für das nasse Collodionverfahren, sowie für Aufnahmen in großen Formaten und für Lichtdruckaufnahmen nothwendig. Neue Gläser müssen vor ihrer Verwendung gereinigt werden, wozu man Kieselguhr oder auch Schlemmkreide verwendet; Säuren entziehen oberflächlich das Alkali, während Laugen die Kieselsäure angreifen; selbst Wasser wirkt auf Glas lösend.

Zum Einglasen von Ateliers und für Lichtdruckplatten wird das von Siemens hergestellte Hartglas empfohlen. Für Copierrahmen muss ebenfalls starkes durchsichtiges Glas verwendet werden.

Mattes Glas absorbiert ca. 50% Licht. Glas ist infolge eines Eisenoxydulgehaltes gewöhnlich grün gefärbt. Um diese Färbung zu beseitigen, fügt man der Glasschmelze Manganhyperoxyd MnO_2 zu. Letzteres oxydiert Eisenoxydul FeO zu Eisenoxyd Fe_2O_3, dessen Silicat schwach gelblich gefärbt ist, während das Mangan ein violettes Silicat bildet. Beide Färbungen, die violette und die grüne, heben sich als complementäre nahezu auf. Dieses Glas wird mitunter durch Einwirkung des Lichtes violett gefärbt, indem nach Pelouze folgender Process vor sich geht: $Fe_2O_3 + 2MnO = 2FeO + Mn_2O_3$. Das Mn_2O_3 veranlasst die Violettfärbung.

Für Atelieranlagen ist es angezeigt, das Glas vorher zu prüfen, indem man es wochenlang dem directen Sonnenlichte aussetzt. Ein Glas, welches seine basischen Bestandtheile vorwiegend aus den Alkali- und Erdalkalimetallen und Blei bildet, wird von dem CO_2 der Luft, sowie vom Wasser, besonders aber von conc. Säuren und Laugen angegriffen, das Glas erblindet.

Für Dunkelkammern verwendet man rothe und gelbe Scheiben. Das rothe Glas darf nur orangegelbes und rothes Licht durchlassen, die grünen bis violetten Strahlen des Spectrums müssen absorbiert werden; dies prüft man mittels eines Taschenspectroskops. Diesen

Digitized by Google

Anforderungen entspricht Kupferoxydulglas, welches früher nur als Überfangglas verwendet wurde, und infolge ungleicher Stärke häufig nicht ganz verlässlich war; in neuerer Zeit wird in der Masse rothgefärbtes Dunkelkammerglas durch die Firma Gebr. Putzler in Penzing (Schlesien) erzeugt (Massivrubingläser). Die zur Entwicklung von Trockenplatten verwendeten gelben Scheiben sollen alles blaue und den größten Theil des grünen Lichtes absorbieren, es eignen sich Combinationen von Silberüberfangglas mit gelbem Holzglas (Kohleglas). — Gelbscheiben finden auch als Lichtfilter bei orthochromatischen Aufnahmen Verwendung.

Es können wie in Porzellan auch in Glas Emailbilder als Transparente eingebrannt werden; es eignet sich dazu besser rheinisches Glas als Spiegelglas; die einfärbigen Emailbilder können dann wieder mittels Schmelzfarben coloriert und einem zweiten Brande unterzogen werden.

Die Emailfarben sind Glasarten, welche sich von gewöhnlichem Glase durch eine leichtere Schmelzbarkeit und nach Umständen durch eine größere Undurchsichtigkeit unterscheiden. Als Beispiel diene die Emailfarbe Leths: 1 Theil Kobaltsulfat $CoSO_4$, $^1/_2$ Theil Zinksulfat $ZnSO_4$, 1 Theil Eisenvitriol $FeSO_4$, 1 Theil Mangansulfat $MnSO_4$, 6 Theile Salpeter werden in einem Schmelztiegel bis zur völligen Zersetzung des Salpeters geglüht. Einen Theil dieser feingepulverten Farbe mischt man mit 2—3 Theilen feinen Flussmittels.

Unter Flüssen oder Flussmittel versteht man weiße, durchsichtige, ziemlich leicht schmelzbare Glasflüsse. Flussmittel von Leth: 6 Theile Mennige, 2 Theile Sand und 1 Theil Borax werden gemischt, geschmolzen und hierauf dieses Bleiglas zerstoßen.

Zur Versilberung von Glas eignet sich folgendes Verfahren: Man stellt eine Lösung von Silbernitrat im Ammoniak her, welche keinen Überschuss an Ammoniak enthält, und fügt eine $1^0/_0$ige Lösung von Formaldehyd zu. Diese Mischung wird sofort über die zu versilbernde, reine Glasplatte gegossen; nach 5 Minuten ist die Glasplatte versilbert und wird nun gründlich gewaschen.

Eine Glastinte zum Schreiben mit einer gewöhnlichen Feder ist wie folgt zusammengestellt: 2 Theile Wasserglas ($40^0/_0$ig), 1 Theil Ätznatron; die Schrift lässt man etwas eintrocknen und staubt dann mittels Watta Kienruss, blanc fixe auf; sodann trocknet man bei etwa 50^0 C.

Glaskitt. Gipsmehl wird in einer Reibschale mit Maschinenöl zu einem steifen Brei vermengt und doppelt so viel Eiweiß zugesetzt, als man Öl verwendete. Der Kitt ist sofort zu verwenden; er wird dünn aufgetragen und die verkitteten Flächen fest zusammengebunden.

Analytische Reactionen. Calciumsalze färben die Flamme gelbroth, durch blaues Glas erscheint sie schwach grüngrau. Oxalsaures Ammonium fällt pulveriges, oxalsaures Calcium; Kaliumdichromat fällt Calciumsalze nicht.

Eine Lösung von verschiedenen Salzen, welche mit Schwefelammonium keinen Niederschlag gibt, oder von selbem abfiltriert wurde, kann noch Ca, Sr, Ba, Mg, Li, Na, K enthalten. Durch Erwärmen (der mittels Salzsäure vom Schwefelammonium befreiten und filtrierten Lösung), mit kohlensaurem Ammonium werden Ca, Ba, Sr als Carbonate gefällt; Magnesium bleibt infolge der Bildung eines Doppelsalzes mit Salmiak in Lösung, auch Li-, Na-, Kaliumsalze werden nicht gefällt. Die Carbonate des Ca, Ba, Sr werden am Filter gewaschen und in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Nitrate zur Trockne eingedampft. Eine kleine Probe dieser Nitrate wird im Wasser gelöst und mit Gipssolution versetzt; bei Gegenwart von Ba entsteht sofort eine Trübung, bei Sr erst nach einigen Minuten und bei Abwesenheit von Ba und Sr entsteht keine Reaction. Wurde Ba oder Sr angezeigt, so zieht man aus dem gepulverten Rückstand Calciumnitrat mit starkem, ätherhaltigen Alkohol aus. Man verdampft den Alkohol im Wasserbade, verdünnt mit Wasser und fällt

Digitized by Google

Ca mit Ammoniumoxalat. Sr- und Baryumnitrat bleiben zurück, selbe werden im Wasser gelöst und das Ba mit Kaliumchromat gefällt. Im Filtrate davon prüft man auf Strontium mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon; der entstehende Niederschlag ($SrCO_3$) wird in wenig Salzsäure gelöst und auf Flammenfärbung geprüft.

3. Magnesiumgruppe: Mg, Zn, Cd, Hg, Be.

Die Elemente dieser Gruppe sind beständiger, geben weniger ätzende Oxyde, als die Erdalkalimetalle, die Hydroxyde sind weniger beständig und die Sulfate sind leichter löslich. Das Calcium bildet den Übergang zu diesen Metallen. Magnesium ist den Erdalkalimetallen ziemlich ähnlich, Beryllium den Erdmetallen.

Magnesium.

Das metallische Magnesium wird durch Elektrolyse von entwässertem, geschmolzenen Carnallit $KMgCl_6 + 6H_2O$ erhalten. Es ist silberweiß, hält sich an trockener Luft ziemlich unverändert, ist hämmerbar und lässt sich zu Draht ausziehen. Im Handel kommt es gewöhnlich in Form von schmalem Band und Pulver vor; bringt man ein Stück des Bandes in eine Flamme, so verbrennt es mit einem äußerst glänzenden, weißen Lichte, welches sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist. Die Leuchtkraft der Sonne ist 524mal größer, als jene des Magnesiums, aber an chemisch wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das fünffache. Man benützt es zum Photographieren von Interieurs, Höhlen, Bergwerken, Momentaufnahmen von Gruppen und Personen etc. Das Magnesiumpulver gibt ein kräftiges Licht, wenn man es in die Flamme bläst; dies geschieht entweder mit Hilfe für diesen Zweck geeigneter Lampen, oder man verwendet dazu ein langes Glasrohr.

Mischt man Magnesium mit Salpeter oder Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat, so erhält man Blitzpulver; letzteres streut man auf Salpeterpapier,[1]) welches an einer Stelle entzündet wird, es glimmt dann fort und entzündet das Pulver. Ein sehr sauerstoffreiches Blitzpulver erhält man nach Müller durch Mischen von 3 *g* Kaliumchlorat, 3 *g* Kaliumhyperchlorat und 4 *g* Magnesiumpulver; die Bestandtheile werden einzeln für sich fein zerrieben, dann auf einem Bogen Papier mit der Federfahne vermischt. — 1 *g* Magnesium mit 1 *g* pulverisiertem Kaliumpermanganat gemischt, entzündet, verbrennt in circa $^1/_7$ Secunde und gibt eine Leuchtkraft von circa 180.000 Kerzen; ähnlich verhält sich 1 *g* Magnesium gemischt mit 1 *g* Salpeter, wobei die Verbrennungsdauer nur $^1/_{11}$—$^1/_{20}$ Secunde beträgt.

Für orthochromatische Aufnahmen mit gelben und grünen empfindlichen Platten wurde folgendes Blitzpulver empfohlen: 1 *g* Magnesiumpulver und 5 *g* Baryumsuperoxyd.

[1]) Filtrierpapier wird in einer conc. Lösung von Kalisalpeter getaucht und getrocknet.

Digitized by Google

Magnesiumoxyd MgO Magnesia entsteht beim Verbrennen des Magnesiums oder durch Glühen des Carbonats (Magnesia usta); löst sich sehr schwer im Wasser (1 : 50.000) und bildet damit das Magnesiumhydrat, $Mg(OH)_2$; aus der Luft zieht es CO_2 an.

Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ ist sehr leicht löslich und zerfließlich. Monkhoven hat dem Silberbade bis zu 12% von diesem Salze zugesetzt, um die Haltbarkeit des Albuminpapieres zu erhöhen; dieses Papier nimmt jedoch beim Aufbewahren sehr leicht Feuchtigkeit auf und muss somit unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$ Bittersalz, findet sich in manchen Mineralquellen, im Meerwasser etc. Auf $^1/_2$ Liter Entwicklungsflüssigkeit $2\,g$ $MgSO_4$ in 16 cm^3 Wasser gelöst, zugesetzt, soll das Kräuseln der Platten verhindern.

Magnesiumchlorid $MgCl_2 + 6H_2O$ bildet zerfließliche Krystalle. Es ist im Wasser (1 : 0·6) und Alkohol (1 : 5) leicht löslich und kann daher auch für Celloidin-Emulsionen Verwendung finden. Wenn man eine verdünnte Lösung desselben auf Chlorsilber-Gelatinepapier aufträgt und eintrocknen lässt, so wird dasselbe vollkommen lichtempfindlich. Nach Liesegang ist eine Chlormagnesiumlösung (15 : 100) zum Fixieren von Silbercopien verwendbar, es verändert den Ton der Bilder weniger als Fixiersalz und lässt sich sehr leicht auswaschen. — Wasserfreies Chlormagnesium bildet eine blättrige Krystallmasse, welche sich im Wasser unter heftiger Erhitzung auflöst.

Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ findet sich in der Natur in derben Massen als Magnesit. Durch Fällung der Magnesiumsalze mit Soda erhält man einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen meist der Formel $4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2, 4\,H_2O$ entspricht; es ist das in der Medicin angewendete „Magnesia alba."

Reibt man kohlensaures Magnesium auf dem Stein fein mit Milch an und setzt sodann genug Milch zu, um eine mit dem Pinsel bequem auftragbare Farbe zu erhalten, so werden damit angestrichene blanke Metallwaren leicht zu photographieren sein. Alle Spiegelungen bleiben schwach erhalten und die polierten Stellen unterscheiden sich durchaus von den mattierten. Der Anstrich lässt sich leicht spurlos mit einem weichen, trockenen Tuche entfernen.

Magnesiumsilicate. Hieher gehören mehrere wichtige Mineralien, wie Olivin Mg_2SiO_4, Serpentin $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$, ferner Speckstein; letzterer findet Anwendung als Putz- und Poliermittel, zur Verfertigung von Gasbrennern. Talk in feinstgepulvertem Zustande wird als Federweiß in den Handel gebracht; auf Spiegelglasplatten verrieben, gestattet es das Abziehen darauf erzeugter Folien; es findet daher Anwendung zur Erzeugung abziehbarer Schichten bei Trockenplatten, zum Erzeugen von Emailglanz bei Gelatinebildern etc.

Zink.

Das Zink wird in Europa seit 1750 dargestellt. Die wichtigsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende. Es wird in wenig

Digitized by Google

reinem Zustande durch den Zinkhüttenbetrieb gewonnen (Destillation der oxydhaltigen Erze und gerösteter Zinkblende mit Kohle als Reductionsmittel). Bei der Gewinnung des Zinks durch Destillation ergibt sich der Zinkstaub. Zink bildet ein bläulichweißes Metall von starkem Glanze, den es an der Luft allmählich verliert; an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft und in lufthaltigem Wasser bedeckt es sich mit einer aschgrauen Oxydschichte, welche erst nach einiger Zeit unter Bildung von basisch kohlensaurem Zink weiß wird. Es besitzt blättrig-krystallinischen Bruch. Durch Walzen wird das specifische Gewicht von 6·8 auf 7·2 bis 7·3 erhöht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, bei 100° wird es geschmeidig, bei 200° wird es abermals spröde, bei 420° schmilzt es. Unter Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weißem Lichte zu Zinkoxyd.

Auf die Sprödigkeit und Zähigkeit hat die Temperatur beim Schmelzen Einfluss. Wird es stark erhitzt und ausgegossen, so wird es spröde und grobblättrig, bei niederer Temperatur gegossen wird es kleinkörnig und ist walzbar. Erhitzt man gewalztes Zink auf 150°, so wird es fast so klanglos[1]) wie Blei, lässt sich leichter biegen, bricht aber auch leichter und gibt beim Biegen ein Geräusch, welches dem Schreien des Zinnes entspricht. Das Zink ist dann krystallinisch geworden, was sich durch Ätzen mit Kupfervitriol nachweisen lässt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber beim Erhitzen, sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst; auch in heißer Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Zink fällt viele Metalle aus ihren sauren Lösungen, namentlich Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Blei, Zinn, Eisen, Cadmium, Kobalt etc. und höhere Oxydationsstufen, wie Chromsäure etc. werden in niedrigere verwandelt. Es wirkt ähnlich wie Aluminium und Zinn auch bei Gegenwart von Ätzalkalien stark reducierend. Das Zink kommt im Handel selten rein vor. Verunreinigungen von Blei, Schwefel, Arsen, Kohle, Cadmium, Eisen, Mangan, Kupfer, Antimon sind für die Ätzung von Nachtheil. Erhitzt man Zink in einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge verdünnter Salzsäure, so bleiben die Verunreinigungen theils ungelöst zurück, theils werden sie aus der Lösung gefällt, theils verflüchtigt. Je weniger Rückstand das Zink beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure hinterlässt, umso reiner ist es. Kohlenstoff ist in den meisten Sorten in beträchtlicher Menge mechanisch beigemengt; dieser wird bei der Gewinnung des Zinkes durch Reduction des Galmei aufgenommen und lässt sich nur schwer entfernen. Man sieht die Kohletheilchen auf blanken Zinkflächen mittels der Lupe in kleinen Hohlräumen.

Man muss das Zink schmelzen, selbes längere Zeit umrühren, wodurch das auf der Oberfläche sich bildende Zinkoxyd mit der Kohle in Berührung kommt und diese oxydiert, dabei geht viel Zink verloren. Das gereinigte Zink

[1]) Kalischer, „Deutsch. chem. Ber.“, 1881, 2747.

Digitized by Google

wird in Formen gegossen und bei einer Temperatur, welche nicht viel mehr als 100° beträgt, gewalzt. Bei dieser Temperatur erhält das Zink die für die Zinkätzung nothwendige, feinkörnige Structur. Die Kohle ist in Säuren unlöslich; man erhält daher beim Ätzen rauhe, gezähnte Linien, an deren Seiten die Kohlentheilchen hängen. Die fertigen Platten sind rauh und geben grobe Abdrücke. Reines, kohlenfreies und nur 1% bleihaltiges Zink löst sich sehr leicht in den Mineralsäuren, besonders in der Salpetersäure, welche bei entsprechender Verdünnung außer Wasserstoff keine anderen Gase beim Auflösen des Zinkes entwickelt, da sich salpetersaures Ammonium bildet.

Chemisch reines Zink wird von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nur sehr schwach angegriffen. Es bedurften z. B. 6 *g* reines Zink (nach Jaquelin) 24 Stunden, um von Schwefelsäure gelöst zu werden. Bei eben ausreichender Hitze wird geschmolzenes Zink von Säuren weit langsamer angegriffen, als wenn es bei Rothglühhitze geschmolzen wurde und in beiden Fällen wird es nach rascher Abkühlung schneller von Säuren gelöst.

Die Reinigung des Zink von Blei geschieht durch andauerndes Schmelzen desselben in Flammenöfen und Erhalten des Niveaus. Das Blei sammelt sich infolge seiner Schwere am Boden des Ofens und wird von Zeit zu Zeit mittels eiserner Pumpen herausgepumpt.

Nach Angerer erkennt man bleihaltiges Zink an der bläulichen Farbe, sowie unter der Lupe an den bläulichen Flecken auf frischen Schabflächen.

Nach C. Angerer eignet sich für die Ätzung am besten das Zink des belgischen Walzwerkes Vieille Montagne; es hat am wenigsten Bleigehalt. Die Platten werden stets auf der unteren Seite der Gussfläche geschliffen, welch letztere man durch den abwärts gebogenen Schnittrand erkennt; die obere Fläche ist reicher an Bläschen. Es gibt Zinkplatten derselben Lieferung, welche sehr verschiedenartig sind, z. B. hart und spröde oder sehr weich; erstere werden rascher von der Ätzflüssigkeit angegriffen. Legt man ein Stückchen geschliffenes Zink in die Ätzflüssigkeit und zeigt es nach einigen Minuten Rauhheiten, die mitunter eisblumenartig aussehen, so ist das Zink für die Ätzung nicht verwendbar.

Schwefel und Arsen machen Zink spröde und ziemlich allgemein unbrauchbar.

Die Zinkbleche haben gewöhnlich 2 *m* Länge und 1 *m* Breite. Zur Conservierung von photographischen Zinkblöcken empfiehlt T. Bolas die bereits gebrauchten nicht mit Lauge, sondern mit Terpentinöl oder Petroleum zu reinigen und ehe man sie aufbewahrt, mit Vaseline zu überstreichen. Das Zink findet auch als Positivpolmaterial in den hydroelektrischen Elementen und als Anode beim Vermessingen von Stereotypplatten Verwendung.

Zink ist ein wichtiger Bestandtheil vieler Legierungen. Messing besteht ans 30—40 Th. Zink und 60—70 Th. Kupfer. Messing eignet sich für Ätzungen vortrefflich und ist billiger als Kupfer. Die Kupferätzung muss stets verstählt werden, um eine für den Auflagedruck nöthige Dauerhaftigkeit zu erhalten, während die Messingätzung auch ohnedem den Druck großer Auflagen aushält.

Um vom Messing angesetzten Grünspan zu entfernen, wird das Einlegen in ein Gefäß mit Essig während einiger Stunden empfohlen. Phototypien im

Digitized by Google

Messing werden vom k. k. milit.-geogr. Institute unter dem Namen Metallotypien hergestellt.

Das Zink findet auch als Ersatz des lithographischen Steines Verwendung. Die großen, lithographischen Steine sind in der Masse häufig nicht mehr so gut als früher, haben Glasadern und Kalkflecke, sind dem Zerspringen ausgesetzt und viel theurer als Zinkplatten. Entsprechend präpariertes Zink nimmt fette Stoffe, Überdruckfarbe gut an; die Zinkplatten können in verschiedener Weise präpariert werden, z. B. durch Behandeln mit einer Mischung, bestehend aus 200 Th. conc. Alaunlösung, 15 Th. Salpetersäure und 1000 Th. Wasser oder nach dem Anrauchen mittels des Sandstrahlgebläses durch Übergießen mit einer Alaun-Phosphorsäure- oder Alaun-Gerbsäurelösung. Das übertragene Bild wird nach dem Gummieren mit einer Phosphorsäure und Gallussäure enthaltenden Gummilösung geätzt. Beim Zink kann ein mit Terpentinöl von der Platte abgewaschenes Bild nicht wieder mittels Farbe hervorgerufen werden.

Statt der lithographischen Steine verwendet man auch die sogenannten Kalksinter-Zinkplatten. Es sind dies dünne Zinkplatten, auf welchen eine sehr dünne Kalksinterschichte erzeugt wird, indem man Wasser, welches mit gelöstem, doppeltkohlensauren Kalk gesättigt ist, in Sprühregen auf die Platte bringt und dann trocknen lässt. Die Kalksinter-Zinkplatten können sowohl zur Anfertigung von Federzeichnung und zum Umdruck, als auch für Gravüre verwendet werden.

Wezel in Leipzig bringt Bruchtheile von Lithographiesteinen, Kreide, Marmor, Kalk etc. mittels Säuren zur Lösung und versetzt die Lösung mit Aluminiumpalmitat; neutralisiert die überschüssige Säure mit Pottasche, vertheilt den abgepressten Rückstand in einer verdünnten Sodalösung und dann wird die Masse mittels Dampfinjectors auf die heiße Zinkplatte aufgeblasen. Eine geringe Menge von Asphalt, gelöst im Kampferöl, befördert das Anhaften und die Elasticität der Schichte. Th. Reiner erzeugt direct lithographische Druckplatten durch Mischen von kieselsaurem Kalium, Magnesiumchlorat, Calciumcarbonat, Schlemmkreide, Magnesiumcarbonat, Braunstein, Glycerin, Oxalsäure und Wasser.

Hier kann auch der anastatische Druck[1]) Erwähnung finden. Mit Hilfe desselben können sämmtliche Drucksachen auf chemischem Wege vervielfältigt werden.

Das Original wird in ein Gefäß mit sehr verdünnter Salpetersäure getaucht, wobei nur die druckfreien Stellen Säure aufnehmen; hierauf wird es zwischen Löschpapier gelegt, welches die überflüssige Säure aufsaugt, und nun auf eine polierte Zinkplatte gepresst. Letztere wird durch die Säure des Papieres geätzt, während die säurefreien Schriftzüge erhaben stehen bleiben. Die Platte ist nun zum Drucke fertig gestellt und wird wie die Stereotypieplatte in der Schnellpresse verwendet. Der Druck erscheint etwas verschwommen.

[1]) Erfunden von „Appel“ in Schlesien.

Digitized by Google

Zinkstaub wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Zinks durch Destillation gewonnen. Es stellt ein graues Pulver dar und dient als vorzügliches Reductionsmittel in der org. Chemie, zur Fällung des Silbers aus Fixierbädern und als Anstrichfarbe zum Schutze des Eisens.

Bereits 1861 hat Peligot das Eintauchen von Zinkblech in flüssige Rückstände empfohlen. In die silberhaltigen Fixierbäder stellt man Zinkblechstücke, welche man unmittelbar vorher durch Eintauchen in Salzsäure und nachheriges Abspülen von ihrer Oxydhaut befreit hat. Es wird durch diese Reinigung das Eintreten der Reduction sehr beschleunigt.

Im allgemeinen wird die Silberausscheidung, wenn man genügend Zinkblech an verschiedenen Stellen in das Gefäß gebracht hat, nach 48—96 Stunden beendet sein, besonders wenn man alle paar Stunden umrührt. Es schadet indessen nicht, wenn man den Process länger andauern lässt. Geringe Spuren unabgeschiedenen Silbers können vernachlässigt werden.

Das Silber scheidet sich als ein grobkörniges, schwarzes Pulver am Boden aus; ein Theil des Niederschlages setzt sich auf dem Zinke ab und muss davon abgebürstet werden. Man wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Decantieren und Aufgießen frischen Wassers; da er schwer und nicht fein vertheilt ist, so ist dies eine leichte Arbeit. Er ist in diesem Zustande mit Zink und Schwefelsilber verunreinigt.

Den gewaschenen Rückstand löst man nun in Salpetersäure, welche zu diesem Zwecke nicht concentriert, sondern mit der Hälfte Wassers vermischt, verwendet wird.

Es bleibt dabei stets ein Rückstand, auch wenn viel überschüssige Salpetersäure verwendet wird, welcher theils aus Verunreinigungen des Zinks, theils aus Chlorsilber, welches einem etwaigen Chlorgehalt der verwendeten, unreinen Salpetersäure entstammt, theils aus Gold bestehen kann und den man deshalb nicht fortwerfen darf, sondern mit Königswasser verarbeiten muss.

Mr. Clement Williams gibt behufs Fällung des Silbers aus den Negativfixierbädern folgendes Princip für Negativfixierbäder an: Das Fixierbad befindet sich in einer Zinkschale von 5 *cm* Tiefe. In dieselbe ist eine zweite Zinkschale eingehängt, 3·5 *cm* tief, deren Boden aus einem Drahtsiebe besteht. Auf dieses Drahtsieb legt man die zu fixierenden Platten. Das aufgelöste Silber schlägt sich auf den Boden der unlackierten Zinkschale in Form eines feinen Pulvers nieder; schon wenige Platten geben ein sehr sichtbares Quantum.[1])

Dr. A. Stiebel hat zum Ausfällen von Edelmetallen aus phot. Abfall-Lösungen den Zinkstaub aufs Wärmste empfohlen und ich kann auf Grund meiner Versuche, welche in großem Maßstabe durchgeführt wurden, die gute Verwendbarkeit desselben bestätigen.

Dr. A. Stiebel bezeichnet als Bedingung zur Erzielung eines guten Resultates die Anwendung der richtigen Menge des Zinkstaubes und empfiehlt

[1]) A. Lainer: Anleitung zum rationellen Sammeln der phot. Silber-, Gold- und Platinrückstände.

Digitized by Google

etwa fünfmal so viel als man Edelmetalle vermuthet, zu verwenden. Die Lösung soll neutral oder alkalisch, aber nicht stark sauer sein.

Zu diesen Angaben will ich nur noch hinzufügen, dass der Zinkstaub in sehr verschiedener Qualität in den Handel kommt und daher seine Reductionskraft je nach der Zusammensetzung verschieden ist, wie auch aus folgenden drei Analysen zu ersehen ist.

	a)	*b*)	*c*)
Zink	29·6	98·0	40·0
Zinkoxyd	58·0	—	50·0
Arsen	0·3	—	—
Eisen, Blei, Antimon, Cadmium, Schwefel, Kohle, Zinkcarbonat	2·1	2	9·6
Unlösliches	10·0	—	0 4

Die Sorte *b*) enthält kein Zinkoxyd, kein Arsen und nichts Unlösliches, sie wäre infolge ihrer großen Reductionskraft sehr gut geeignet und würden 10 *g* Zinkstaub etwa 20 *g* Silber ausfällen; Sorte *a*) dagegen enthält 0·3% Arsen, ferner ca. 10% Unlösliches und nur 29% Zink, während 58% Zinkoxyd vorhanden sind, welches die Zinktheilchen umschließt und bei der Reduction hinderlich ist. Die Sorte *c*) ist etwas besser und ist außerdem frei von Arsen.

Es wäre wünschenswert, dass die Herren Händler mit phot. Bedarfsartikeln sich um entsprechende Sorten Zinkstaub für Fällungszwecke umsehen und würde ein etwas höherer Preis der besseren Ware durch Ersparnis an Material hereingebracht.

Ich ließ am Ende des Sommer-Semesters 1893 durch unseren Laboranten circa 2 Hektoliter alter Fixierbäder mittels ziemlich schlechten Zinkstaub fällen. Der Zinkstaub wurde im Wasser aufgerührt und in kleineren Partien während des Verlaufes mehrerer Tage unter tüchtigem Verrühren mit einem Holzstabe zugesetzt. Am Tage nach dem Zusatz von Zinkstaub, nachdem die Flüssigkeit geklärt war, wurde mit einem Becherglase eine Probe herausgeschöpft und derselben einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt; ein schwarzer Niederschlag deutete auf noch vorhandenes Silber; ein nicht schwarz gefärbter Niederschlag bleibt unberücksichtigt. Solange bei diesen Proben Silberreaction eintritt, muss mit dem Zusatz von Zinkstaub fortgesetzt werden. Jedesmal ist auch die Flüssigkeit tüchtig durchzurühren.

Bei dieser Silberprobe ist jedoch vorausgesetzt, dass die vorhandene Lösung eisenfrei ist, also nicht Fixierbäder vom nassen Collodionverfahren oder Fixierbäder, die mit Eisenoxalat-Entwickler vermischt sind, vorliegen. In den beiden Fällen würde man auf Silber mit Schwefelwasserstoff prüfen.

Ein Hauptvortheil dieser Methode besteht meines Erachtens darin, dass der Niederschlag sich vollständig zu Boden setzt und die Flüssigkeit leicht von demselben zu trennen ist, was bei der Fällung mit Schwefelleber immer nicht der Fall ist. Der erhaltene Niederschlag ist nicht reines Silberpulver, sondern enthält Schwefelsilber und Verunreinigungen des Zinkstaubes und Zinkstaub, trotzdem ist der Silberschlamm leichter auf Silbernitrat zu verarbeiten, als das in Salpetersäure schwer lösliche Schwefelsilber, welches bei der Fällung mit Schwefelleber durch viel freien Schwefel verunreinigt ist.

Nachdem das Silber auf leichte Art und Weise auch aus Negativ-Fixierbädern mittels Zinkstaubes gefällt werden kann, so sollten selbe in großen Flaschen gesammelt werden; es lässt sich daraus im Verlaufe des Jahres eine nicht ganz unbedeutende Menge Silber gewinnen und es gibt gewiss in jedem Atelier eine Arbeitskraft, die sich für ein geringes Erträgnis gerne dieser Mühe unterziehen würde; meines Erachtens müsste in einem Atelier, wo jährlich 5000 Cabinetplatten verarbeitet werden, Silber in wirklichem Werte von etwa 150 Kronen aus den Negativ-Fixierbädern gewonnen werden können.

In neuerer Zeit lasse ich die Fixierbäder nicht mehr in großen Bottichen sammeln, sondern stelle im photographischen Laboratorium

Digitized by Google

zwei Zehnliterflaschen (A und B) auf.[1]) Ist eine Flasche (A) voll und die andere (B) halb voll, so wird in einem kleinen Glase ein Kaffeelöffel voll Zinkstaub mit Wasser gut verrührt, der Brei zu dem Fixierbade (in A) gesetzt und die verschlossene Flasche einige Male hin und her gewalzt. Nach einiger Zeit wird sich die Flüssigkeit geklärt haben, und nun wird die Silberprobe durchgeführt. Zeigt selbe die totale Fällung des Silbers an, so wird die klare Flüssigkeit abgegossen oder abgehebert, andernfalls wird abermals Zinkstaub zugesetzt.

Zu dem gefällten Silber (in Flasche A) gießt man nun sofort das in Flasche B vorhandene Fixierbad, und zwar vorläufig ohne neuerlichen Zusatz von Zinkstaub und schüttelt den Bodensatz auf. Ein eventueller Rest noch vorhandenen, reducierfähigen Zinkstaubes wird dabei vollkommen ausgenützt.

Eine neuerliche Silberprobe gibt einen Anhaltspunkt über den Wirkungswert der verwendeten Menge Zinkstaubes und wird man bei den weiteren Fällungen die Quantität des Zinkstaubes beiläufig richtig zu wählen wissen — obwohl, wie ersichtlich, auch eine zu große Quantität des anfänglich zugesetzten Zinkstaubes bei diesem Arbeitsmodus ausgenützt wird.

Der beschriebene Vorgang wird so oft durchgeführt, bis man eine größere Menge des Silberniederschlages erhalten hat, welchen man sodann auf ein Collatorium[2]) bringt und auf nassem oder trockenem Wege weiter verarbeitet.

Zinkoxyd ZnO entsteht beim Verbrennen des Zinks und bildet ein weißes, im Wasser unlösliches Pulver, welches als Zinkweiß, Glanzweiß, Schneeweiß in Form cylindrischer Stücke oder kleiner Hütchen in den Handel kommt und zur Herstellung von Licht-, Stein- und Buchdruckfarben, wie zu Anstrichfarben verwendet wird; es wird durch schwefelhaltige Farben oder durch schwefelwasserstoffhaltige Luft nicht verändert. Eine Zinkweißemulsion zur Imitation von Opalgas erhält man durch Verreiben von einer Gelatinelösung (100:400) mit 20 cm^3 Glycerin und 20 g Zinkoxyd.

Reines Zinkweiß wird beim Befeuchten mit Schwefelammonium nicht braun gefärbt. Es löst sich vollkommen in Essigsäure uud wird aus dieser Lösung durch etwas Kalilauge als weißes Zinkhydrat gefällt, welches im Überschusse der Lauge löslich ist.

Zinksulfid ZnS erhält man durch Fällen einer Zinklösung mit Schwefelammonium als weißen Niederschlag oder auch durch Schwefelwasserstoff aus alkalischen Zinklösungen; es ist in Salzsäure leicht löslich.

Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$ bildet sich beim Ätzen des Zinks mit Schwefelsäure; bei der Zinkätzung mittels Salpetersäure entsteht **Zinknitrat** $Zn(NO_3)_2$. Aus diesen Lösungen wird mittelst Natriumcarbonat **Zinkcarbonat** $ZnCO_3$ gemischt mit Zinkhydrat, $Zn(OH)_2$, gefällt. Das in der Natur vorkommende Zinkcarbonat wird Zinkspat oder Galmei genannt.

---

[1]) Atelier des Photographen 1895.
[2]) A. Lainer: Anleitung zu den Laboratoriumsübungen.

Digitized by Google

Zinkchlorid $ZnCl_2$ bildet eine weiße, sehr zerfließliche Masse, welche in conc. Zustande ätzend wirkt. Es findet zum Imprägnieren von Holzschwellen, zum Läutern von Öl etc. Verwendung. Es ist auch im Alkohol leicht löslich.

Zinkbromid $ZnBr_2$ bildet weiße, leicht zerfließliche Nadeln; es ist leicht löslich im Wasser, Alkohol und Äther. Wird zur Herstellung von Bromsilbercollodion-Emulsionen verwendet z. B. 250 cm^3 Alkoholäther, 11 g Pyroxylin, 21 g Silbernitrat, 11—12 g Bromzink, 5 cm^3 Königswasser. Diese Emulsion wird gewaschen, getrocknet und dann im Alkoholäther gelöst, auf Platten gegossen und nach kurzer Exposition mit 15 cm^3 Ammoniumcarbonat 1 : 6, 5 Tropfen Bromkalium 1 : 4 und 25—50 Tropfen Pyrogallol (im Alkohol gelöst 1 : 10) entwickelt.

Zinkjodid ZnJ_2 bildet eine farblose, zerfließliche, leicht lösliche Masse, die nicht sehr haltbar ist; das Doppelsalz mit Ammoniak $ZnJ_2\,4NH_3$, ist haltbarer. Jodzink kann für phot. Zwecke erhalten werden, wenn man 10 g Jodkalium ch. r., 8·65 g Zinkvitriol ch. r. in 50 cm^3 Wasser löst und das Volumen mit absolutem Alkohol auf 240 cm^3 bringt. Man erhält eine 4%ige Lösung des Salzes.[1])

A. R. Zinksalze geben mit Kalilauge einen Niederschlag, der sich im Überschusse des Kaliums löst; durch Schwefelwasserstoff wird daraus weißes Schwefelzink gefällt.

Cadmium.

Das Cadmium findet sich sehr häufig in Zinkerzen. Es ist ein weißes, zähes, ziemlich weiches Metall, das sich an der Luft nur wenig verändert. Es ist schwerer als Zink, jedoch leichter schmelzbar und destillierbar. Wegen der Beständigkeit und leichten Krystallisierbarkeit seiner Salze, die auch nicht hygroskopisch sind, eignen sich selbe sehr als Jodierungssalze, da damit jodierte Collodien lange haltbar bleiben.

Cadmiumblech entfärbt durch Jodausscheidung roth gewordenes Collodion, indem sich Cadmiumjodid bildet. Die Löslichkeit von Kaliumsalzen wird bei Gegenwart von Cadmiumsalzen vermehrt.

Beim nassen Collodionverfahren (Seite 91) wird ein mit Jod- und Bromsalzen versetztes Collodion auf eine Glasplatte gegossen und nach dem Erstarren der Schichte in ein Silberbad (Silbernitrat 1 : 10) gelegt, worin infolge der Wechselwirkung zwischen den vorhandenen Salzen die lichtempfindlichen Silberhaloidsalze AgJ und AgBr nebst den Nitraten der anderen Metalle entstehen. Die dem Collodion zugesetzten Jod- und Bromsalze bezeichnet man als Jodierungssalze. Cadmiumjodid CdJ_2 und Cadmiumbromid $CdBr_2$ für sich machen das Collodion im Gegensatz zu Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Lithiumsalzen dickflüssig.

Man kann daher ein Collodion, je nach der Wahl der Jodierungssalze in seiner „Viscosität" abstimmen; nur muss man bei einer Änderung der Jodierungssalze die äquivalenten Gewichtsmengen berechnen. Je nach der Zusammensetzung der Jodierung erhält man Negative mit zarten Halbtönen oder solche mit glasigen Schatten ohne Mitteltöne.

Jodierung für Halbtonbilder: 1 Th. Jodkalium, 1 Th. Bromcadmium und 2 Th. Jodcadmium werden in 60 cm^3 Alkohol gelöst. 1 Volumen der Jodierung wird mit 3 Volumen 2procentigem Rohcollodion gemischt.

Für Strichreproductionen ist folgende Jodierung empfehlenswert: 8 g Jodcadmium, 5 g Jodammonium, 1·6 g Chlorcalcium gelöst in 200 cm^3 Alkohol. Zum jodierten Collodion gibt man einige Tropfen Jodtinctur.

[1]) Weißenberger, Phot. Corr. 1890, S. 274.

Digitized by Google

Husnik löst 8 *g* Jodcadmium, 4 *g* Jodammonium, $^1/_2$ *g* Bromcadmium in 150 *cm*³ Alkohol (95°) und mischt diese Jodierung mit 500 *cm*³ 2%igen Rohcollodion und verwendet als Entwickler 1 *kg* Eisenvitriol, 3250 *cm*³ Wasser, 20 *g* Schwefelsäure. Beim Gebrauche mischt man 250 *cm*³ dieses conc. Entwicklers mit 1250 *cm*³ Wasser, 200 Spiritus und 36 Tropfen Schwefelsäure.

Die chemischen Processe, die beim Sensibilisieren der mit jodiertem Collodion überzogenen Platten vor sich gehen, sind durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$
$$2AgNO_3 + CdJ_2 = 2AgJ + Cd(NO_3)_2$$
$$AgNO_3 + NH_4J = AgJ + NH_4NO_3$$
$$2AgNO_3 + CdBr_2 = 2AgBr + Cd(NO_3)_2$$
$$2AgNO_3 + CaCl_2 = 2AgCl_2 + Ca(NO_3)_2$$

Die Nitrate gehen zum großen Theile in das Silberbad, zum Theile aber bleiben sie auch in der Schichte bei dem gebildeten Silberjodid und Silberbromid, welche Silberhaloidsalze die Schichte gelblichweiß färben. Dieser Vorgang kann bei gelbem Dunkelkammerlicht durchgeführt werden. Die sensibilisierte Platte wird mittels der Cassette der phot. Camera behufs Exposition einverleibt. Wird der Cassettenschieber geöffnet, so projiciert sich das vorher auf der Mattscheibe eingestellte Bild auf die lichtempfindliche Schichte.

Das **Licht** besteht nach der von Young und Fresnel aufgestellten **Undulationstheorie** in einer schwingenden Bewegung des Äthers, welch letzterer als ein äußerst leichter Stoff den ganzen Weltraum und alle Zwischenräume zwischen den Molecülen der Stoffe ausfüllt. Von dem ersten Erregungspunkte des Lichtes übertragen sich die Bewegungen der Stoffmolecüle auf die benachbarten Äthertheilchen nach allen Seiten. Um einen Lichtpunkt breitet sich in einem homogenen Medium das Licht allerseits gleichmäßig, infolge transversal zur Fortpflanzungsrichtung schwingender Äthertheilchen, fort. Eine Reihenfolge dieser transversal schwingender Ätherpunkte bezeichnen wir als **Lichtstrahl.** Durch momentane Fixierung der Schwingungszustände der Äthertheilchen längs eines Lichtstrahles ergibt sich die Wellenlinie. Mit der Weglänge einer Schwingung der Äthertheilchen (also mit der Amplitude) steigt oder sinkt die Intensität oder Stärke des Lichtes. Es gibt bekanntlich verschiedenfärbige Lichtarten, von denen jede Farbe die Zeitdauer der Schwingungen der Äthertheilchen unter allen Umständen behauptet. Wir unterscheiden im Sonnenspectrum mit unserem Auge hauptsächlich folgende Lichtarten: Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett. Das äußerste Roth beginnt mit 392 Billionen, das Violett endigt mit 757 Billionen Schwingungen in einer Secunde. Von den sichtbaren Farben des Spectrums haben die Rothen die größten Wellenlängen (von 7604—6450 Zehnmilliontel-Millimeter) und die kleinsten Schwingungszahlen, das Violett, die kleinsten Wellenlängen (4240—3933) und die größten Schwingungszahlen.

Wenn nun eine auf das Silberhaloid auffallende Lichtwelle mit der inneren Eigenschwingung des Molecüls gleichartig schwingt, so wird die Amplitude des schwingenden Molecüls vergrößert, eventuell derart gesteigert, dass eine photochemische Zersetzung resultiert, dabei wird die Lichtwelle verbraucht, ihre Energie veranlasste chemische Arbeit;[1]) die hierauf durch den Entwickler zweckentsprechend fortgeführt wird.

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, wird durch Alkalien aus den löslichen Cadmiumsalzen als weißes Pulver gefällt, welches in Natronlauge unlöslich, im Ammoniak löslich ist.

Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$. Dieses Salz ist zerfließlich, löslich im Alkohol; es reagiert sauer und bildet sich im

[1]) Für Bromsilber berechnet sich die Schwingungszeit eines Molecüls mit einer 664 Billiontel-Secunde und thatsächlich wirkt Licht von derselben Schwingungszahl am kräftigsten auf Bromsilber ein.

Digitized by Google

Negativsilberbade, wenn Cadmiumsalze zur Jodierung verwendet werden; es wirkt in größeren Mengen nachtheilig, da es die Empfindlichkeit der Schichte sehr beeinträchtigt und kraftlose Negative erzeugt.

Cadmiumsulfid CdS wird aus Lösungen der Cadmiumsalze durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt; es ist in Schwefelammonium unlöslich. Cadmiumsulfid wird in der Malerei und als Druckfarbe angewendet und bildet eine sehr haltbare, sattgelbe Farbe; man unterscheidet eine lichtgelbe und eine orangegelbe Sorte. Zur Verfälschung der etwas theuren Farbe wird Chromgelb und Bariumsulfat benutzt.

Cadmiumchlorid $CdCl_2 + 2H_2O$ (M = 218·5) bildet farblose, glänzende Krystalle die an trockener Luft verwittern, sie sind im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Cadmiumbromid $CdBr_2 + 4H_2O$ (M = 343) bildet weiße Krystalle, welche an der Luft allmählich verwittern. Ein Gewichtstheil des krystallischen Salzes löst sich bei 15° C. in 0·94 Th. Wasser, in 3·4 Th. absolutem Alkohol (spec. Gew. 0.794), in 250 Th. Äther (spec. Gew. 0·729) und 16 Th. Alkoholäther (1 : 1). Es wird erhalten, wenn man Brom und Cadmiumfeilspäne im Wasser zusammenbringt; wenn die Lösung farblos geworden ist, wird abgedampft und man erhält das Cadmiumbromid in Krystallen. Bei 100° C. verlieren dieselben 2 Molecüle Wasser, bei 200° C. alles Wasser. Sublimiertes Cadmiumbromid bildet wasserfreie Schuppen mit Perlmutterglanz; dieses kommt bis jetzt nicht in den Handel.

Das Bromcadmium bildet zwei Reihen von Doppelsalzen; die sehr beständigen nach der Formel: $CdBr_2 + MBr$ und die unbeständigen nach der Formel: $CdBr_2 + 4MBr$, worin M ein einwertiges Metall (K, Na, NH_4) bedeutet. Für Collodien eignet sich besonders das **Einfach-Ammonium-Cadmiumbromid** $2CdBr_2 + 2NH_4Br + H_2O$, welches man erhält, indem man 344 *g* $CdBr_2$ und 98 *g* $BrNH_4$ im Wasser löst und bis zur Krystallisation abdampft. Das Salz krystallisiert leicht, ist luftbeständig und sehr leicht im Alkohol löslich. 1 Th. Salz löst sich in 5·3 Th. absolutem Alkohol und 24 Th. Alkoholäther (1 : 1).

Cadmiumjodid CdJ_2 bildet luftbeständige, weiße Schuppen mit Perlmutterglanz, es ist das haltbarste Jodsalz und selbst ozonisierter Äther scheidet aus selbem kein Jod aus. Ein Theil des Salzes löst sich in 1·13 Th. Wasser, 0·98 Th. absolutem Alkohol, 4·6 Th. Äther und 2 Th. Alkoholäther. Man erhält dieses Salz, indem man dünnes Cadmiumblech mit Jod und Wasser kocht, bis die Lösung entfärbt ist und selbe bis zur Krystallisation abdampft. Es wird am meisten zu Jodierungen verwendet.

Im Silberbad bildet sich durch Wechselwirkung von Cadmiumjodid mit Silbernitrat, Jodsilber und salpetersaures Cadmium, welch letzteres sauer reagiert und im Silberbade der Salpetersäure ähnliche Wirkungen hervorruft.

Cadmiumjodid ist mitunter durch Zinkjodid verunreinigt, welches Salz sich leicht unter Ausscheidung von Jod zersetzt und daher das Collodion roth färbt.

Zu reinem Jodcadmium-Collodion kann nicht jede Pyroxylinlösung

Digitized by Google

verwendet werden. Ein Pyroxylin, welches bei niedriger Temperatur und in sehr starken Säuren bereitet wurde, gibt mit Jodcadmium ein schleimiges, unbrauchbares Collodion, während es für Kalium- und Ammonium-Verbindungen sehr gut brauchbar ist; für Jodcadmium allein muss das Pyroxylin mit schwachen Säuren erzeugt worden sein.

Das Cadmiumjodid bildet zwei Reihen Doppelsalze, welche nach folgenden Formeln zusammengesetzt sind:

$$CdJ_2 + 2MJ \text{ und } CdJ_2 + MJ,$$

M bedeutet irgend ein einwertiges Metall (K, Na, NH_4). Die Salze der ersten Formel sind sehr beständig, viel weniger die der zweiten Formel.

Zum Jodieren der Collodien ist namentlich das **zweifach Ammonium-Cadmiumjodid** $CdJ_2 + 2NH_4J + 2H_2O$ wegen seiner Beständigkeit und leichten Löslichkeit vortrefflich geeignet. Es löst sich in 0·7 Th. absolutem Alkohol und 1·8 Th. Alkoholäther (1 : 1); außerdem hat es einen günstigen Einfluss auf die Empfindlichkeit. Zur Herstellung löst man 145 *g* JNH_4 und 183 *g* CdJ_2 im Wasser auf und verdampft bis zum Krystallisationspunkt. Die gelbe Farbe der Krystalle (freies Jod) entfernt man durch Abpressen zwischen Fließpapier.[1])

A. R. Schwefelwasserstoff fällt aus schwach sauren Lösungen gelbes Schwefelcadmium, welches im Schwefelammonium unlöslich ist. Ammoniak fällt weißes Hydroxyd, welches im überschüssigen Ammoniak löslich ist; Kalilauge fällt ebenfalls Cadmiumhydrat, welches in dessen Überschusse unlöslich ist. Eine neutrale oder ammoniakalische Lösung eines Cadmiumsalzes mit überschüssigem Cyankalium versetzt, gibt eine farblose Lösung von Kaliumcadmiumcyanid $Cd(CN)_2\,2KCN$, woraus durch Schwefelwasserstoff Cadmiumsulfid gefällt wird; eventuell vorhandenes Kupfer wurde hiebei nicht gefällt.

Quecksilber.

Das Quecksilber findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelquecksilber (Zinnober HgS), seltener gediegen. Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; auch in Californien und im Kaukasus wurden reiche Quecksilberminen entdeckt. Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt bei -40^0; spec. Gew. bei $0^0 = 13{\cdot}59$; es verdampft schon bei mittlerer Temperatur und siedet bei 360^0. Seine Dämpfe wirken sehr giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich chemisch reines Quecksilber nicht an der Luft; nahe bei 360^0 oxydiert es sich allmählich zu rothem Oxyd HgO. Salzsäure und kalte Schwefelsäure wirken auf Quecksilber nicht ein, heiße Schwefelsäure gibt unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Quecksilbersulfat $HgSO_4$. Durch Salpetersäure und Königswasser wird es leicht gelöst. Mit den Halogenen und dem Schwefel verbindet es sich schon bei mittlerer Temperatur. Quecksilber löst fast alle Metalle (Eisen nicht) und bildet damit Amalgame.

Natriumamalgam ist ein kräftiges Reductionsmittel. Cadmium- und Kupferamalgam werden als Zahnplomben benützt; Zinnamalgam zum Spiegelbelegen; Goldamalgam zur Feuervergoldung.

---

[1]) Eder, Phot. Mitth. XIII, S. 47.

Digitized by Google

Wegen seiner gleichförmigen Ausdehnung beim Erwärmen wird das Quecksilber zu Thermometern benützt. Es findet ferner Verwendnng zu Barometern. — Der Widerstand, welchen ein Quecksilberfaden von 1 *m* Länge und 1 *mm*² Querschnitt dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzt, wurde früher als elektrische Maßeinheit (S. E.) benützt (1 Ohm = 1·063 S. E). — Käufliches Quecksilber ist häufig durch Blei, Zinn, Kupfer und Wismut verunreinigt; diese Verunreinigungen machen sich bemerkbar, indem solches Quecksilber träge über Papier fließt und dabei eine längliche Form annimmt. Reines Quecksilber bleibt an trockener und feuchter Luft unverändert.

Die Amalgame haben die Eigenschaft, fette Schwärze abzustoßen. Diese Eigenschaft kann zu photomechanischen Druckverfahren verwendet werden; z. B. ein Strichnegativ auf Collodion in Calomel und Chlorsilber übergeführt, liefert auf Kupfer übertragen eine Amalgamschicht, so dass nur die Striche in reinem Kupfer stehen bleiben und Farbe annehmen. Stellt man (nach Fisch) auf einer gut polierten, reinen Zinkplatte eine Zeichnung von Quecksilber her, so wird diese weiß auf graublauem Zink erscheinen. Eine Ätze von Salpetersäure (2 : 100) greift zuerst nur die amalgamierten Stellen an, man erhält die Striche genügend tief geätzt, um die Platte auf der Kupferdruckpresse abzudrucken. Verdünnte Salpetersäure greift nur das blanke Zink an, wodurch ein Relief für die Buchdruckerpresse entstehen würde; die erhabenen Stellen enthalten jedoch Amalgam, welches Schwärze abstoßt.

Das Quecksilber ist in manchen Eigenschaften ein dem Silber verwandtes Metall und dürften auch einige dem Silber ähnlich zusammengesetzte Verbindungen ebenso lichtempfindlich wie dieses sein. Selbst das metallische Quecksilber kann in verschiedenen photographischen Processen das metallische Silber vertreten. Im Daguerreotypprocess geschieht die Entwicklung der Platte mit Quecksilberdämpfen. Der Daguerreotypprocess besteht darin, auf einer äußerst dünnen Jodsilber- und Bromsilberschichte ein unsichtbares Lichtbild in der Camera zu erzeugen, welches hierauf Quecksilberdämpfen ausgesetzt wird. An den belichteten Stellen condensiert sich Quecksilber und das Bild wird sichtbar; das Jodsilber und Bromsilber wird mittelst Fixiersalz entfernt und dann das Bild vergoldet. Die Daguerreotypen zeigen eine außerordentliche Zartheit, Feinheit und Naturwahrheit, sie werden diesbezüglich durch kein Product eines anderen Verfahrens übertroffen.

Das metallische Quecksilber kann das metallische Silber als Grundlage der Collodionbilder ersetzen; der Lichteindruck, den nasses Jodsilber erlitten, kann ebenso gut durch Quecksilber- als durch Silberniederschläge sichtbar gemacht werden, wenn man die belichtete Collodionplatte mit Mercurosalzlösung bedeckt und dann mit dem Eisenvitriolentwickler behandelt. Es schlägt sich fein vertheiltes, metallisches Quecksilber nieder und macht das Bild sichtbar.

Bei der Lippmann'schen Photographie in natürlichen Farben wird die lichtempfindliche Bromsilberschichte mit Quecksilber in Berührung gebracht, wodurch die einfallenden Strahlen mit den reflectierten,

Digitized by Google

infolge ihrer Interferenz, stehende Wellen erzeugen, die in der Bromsilberschichte in der Entfernung der halben Wellenlängen des jeweiligen färbigen Lichtes Reductionen veranlassen, welche nach der Entwicklung in Form von Silberlamellen erscheinen und nach dem Fixieren und Trocknen das färbige Bild durch optische Zerlegung des auffallenden Tageslichtes bewirken.

Das Quecksilber bildet Verbindungen, in denen es zweiwertig ist. Wesentlich unterscheidet es sich aber von Zink und Cadmium dadurch, dass es außer den Oxydverbindungen oder Mercuriverbindungen HgX_2 auch Oxydulverbindungen bildet, in denen es einwertig erscheint. Letztere heißen Oxydul- oder Mercuro-Verbindungen und zeigen mit den nach gleichem Typus constituierten Kupferoxydul- (Cu_2O) und Silberverbindungen (Ag_2O) eine große Ähnlichkeit.

Die Mercurosalze sind lichtempfindlich und bilden infolge der Reduction durch Licht basische und Subsalze. Von den Mercurosalzen ist nur das Nitrat löslich. Sehr lichtempfindlich sind die organischen Mercurosalze.

Mercuroxyd Hg_2O wird durch Einwirkung von Kalilauge auf ein Mercurosalz als braunschwarzes Pulver erhalten, das durch Licht, gelindes Erhitzen und verschiedene Salzlösungen in das Metall und Mercuroxyd zerlegt wird.

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

Im rothen Lichte wird es unter Sauerstoffaufnahme roth, welche Färbung jedoch durch violettes Licht wieder zerstört wird.

Mercurioxyd HgO bildet ein rothes Pulver. Es wird durch Erhitzen des Quecksilbernitrates oder durch längeres Erhitzen von Quecksilber bei Luftzutritt und circa 450° erhalten. Aus den Lösungen der Oxydsalze fällt Kalilauge gelbes Quecksilberoxyd. Beide Modificationen werden beim Erwärmen dunkelroth, beim Erkalten aber gelbroth; beim Glühen zerfällt es in Hg und O; Quecksilberoxyd vereinigt sich direct mit Ammoniak zu einem explosiven Körper: $2HgO . NH_3$.

Durch Sonnenlicht wird Quecksilberoxyd theilweise zersetzt, wobei es unter Sauerstoffabscheidung, die im violetten Lichte fünfmal größer ist, als im rothen, schwarz gefärbt wird.

Mercuronitrat $2HgNO_3 + H_2O$ bildet große, wasserhelle Tafeln.

Mercuronitrat der Luft ausgesetzt, oxydiert sich langsam, ist in gewöhnlichem Wasser schwer, in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser mit Zunahme des Gehaltes an Salpetersäure umso leichter löslich.

Man erhält das Mercuronitrat durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure ($d = 1{\cdot}2$) auf reines Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. Bei öfterem Umrühren bildet sich bald das krystallisierte Mercuronitrat. Ist die Menge an verdünnter Salpetersäure zu gering oder wurde die Verdünnung zu weit getrieben, so bildet sich neben dem krystallisierten Mercuronitrat noch basisches Mercuronitrat als gelber Niederschlag. Da letzteres auf den später zu beschreibenden Process schädlich einwirkt, muss es in der Weise entfernt werden,

Digitized by Google

dass man eine größere Menge verdünnter Salpetersäure und noch ein wenig Quecksilber hinzufügt und die Mischung einige Tage sich selbst überlässt. Man kann rasch das krystallisierte Mercuronitrat auch in der Weise erhalten, dass man die nach oben angegebener Weise erhaltene, saure Lösung des Mercuronitrates ganz oder theilweise mit Natriumhydroxyd neutralisiert. Da das Mercuronitrat in neutralen Lösungen weniger löslich ist als in sauren, so schlägt es sich krystallinisch nieder.

In wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt, erfährt das Mercuronitrat keine Veränderung, wohl aber in fester Form in Verbindung mit einer organischen Substanz, z. B. Papier.[1])

Um letzteres zu präparieren, wird man, analog wie bei Platinpapieren, eine Vorpräparation mit Arrowroot (1%) anwenden und dann das trockene Papier auf einer 10%igen Lösung von Mercuronitrat in destilliertem Wasser, dem so viel Salpetersäure hinzugefügt wurde, als zur Lösung des Salzes nothwendig ist, durch 2 bis 3 Minuten schwimmen lassen.

Das im Dunkeln getrocknete Papier erfährt auch bei lang andauernder Belichtung keine sichtbare Veränderung, wohl aber entsteht in kurzer Zeit ein latentes Bild, welches entwickelbar ist. Die hiebei entstehende Veränderung des Mercuronitrates dürfte auf ein durch die organische Substanz (Arrowroot-Papier), bei Licht bewirkte Reduction des Mercuronitrates zu einem basischen Nitrate zurückzuführen sein. Die organische Substanz wirkt, wie bei anderen Processen, als chemischer Sensibilisator, indem sie die aus der Reduction des Mercuronitrates entstehenden, gasförmigen Zersetzungsproducte unter Oxydation aufnimmt. Es ist anzunehmen, dass das entstehende, basische Mercuronitrat, welches die Formel $xHg_2(NO_3)_3$, yHg_2O hat, seine Zusammensetzung im Verhältnis zur Dauer der Belichtung ändern wird. Es dürfte daher dasselbe um so basischer werden, je länger die Belichtung dauerte, daher mit Zunahme der letzteren das Verhältnis $\frac{y}{x}$ sich vergrößern wird. Feuchtigkeit im Papiere, sowie Gegenwart eines Mercurinitrates verzögert oder verhindert ganz die Entstehung des Bildes.

Bei Entwicklung des latenten Bildes muss eine Substanz verwendet werden, welche auf das durch Belichtung entstandene basische, aber nicht oder nur sehr langsam auf das unbelichtete, saure Mercuronitrat einwirkt. Eine solche Substanz ist das Ferrosulfat in verdünnter Lösung, mit Weinsäure angesäuert, und zwar:

Ferrosulfat (chemisch rein)	30 *g*
Weinsäure	30 *g*
destilliertes Wasser	1000 cm^3

Das hinter einem Negativ belichtete Papier in dieses Bad getaucht, zeigt bald ein deutliches, schwarzes Bild, welches aber nicht regelmäßig erscheint, jedoch mit der Dauer der Entwicklung sich bessert und zum Schlusse tadellos werden kann, wenn die gegebenen Vorschriften richtig eingehalten werden. Die Entwicklung ist nicht sehr leicht, wenn die Belichtung nicht richtig war. Bei zu geringer Belichtung muss man das Bild länger im Entwickler lassen, was eine allgemeine Verschleierung zur Folge haben kann, da schließlich auch das unbelichtet gewesene Mercuronitrat vom Entwickler, wenn auch langsam, reduciert wird. Hat das Copieren zu lange gedauert, so werden auch die Halbtöne und selbst die Weißen geschwärzt, ohne dass es möglich wäre, durch einen Verzögerer die Wirkung des Entwicklers zu mäßigen. Verdünnen mit Wasser hilft wohl etwas, aber nicht genügend, da wegen des oberwähnten, unregelmäßigen Erscheinens des Bildes man das Entwickeln nicht unter einer gewissen Zeit abkürzen kann.

---

[1]) Siehe Prof. Namias: Photochemie der Quecksilbersalze und daraut beruhende phot. Processe. (Phot. Corr. 1895.)

Digitized by Google

Dieser unregelmäßigen Wirkung des Bildes konnte Namias durch kein Mittel entgegenwirken. Ein anderer, beim Entwickeln sich kundgebender Übelstand ist ein theilweises Abschwimmen des belichteten Mercuronitrates, sei es infolge seiner theilweisen Löslichkeit im Entwickler, sei es infolge mangelhaften Haftens an der Unterlage. Hiedurch findet eine Schwächung der Schatten und gleichzeitig eine Trübung der Lichter in deren Nähe statt. Bei mit Arrowroot vorpräparierten Papieren ist der Übelstand weniger empfindlich; auch lässt er sich ändern, wenn man den Entwickler vorsichtig auf das Bild gießt und ruhig stehen lässt. Ein Ersatz des Arrowroots durch andere, das Anhaften des Quecksilbersalzes besser bewirkende Substanzen, ist nicht zulässig. Gummi arabicum ist weniger gut als Arrowroot; Gelatine, Agar-Agar und Albumin sind von der Verwendung ausgeschlossen, da dieselben mit dem Mercuronitrat braune oder schwarze Verbindungen eingehen.

Beim Fixieren der Bilder handelt es sich nicht mehr um die Entfernung der ursprünglichen lichtempfindlichen Substanz, sondern um andere, im Entwickler entstandene Verbindungen, und zwar Mercurosulfat und Mercurotartrat. Ein Theil derselben wird wohl im Entwickler in Lösung übergehen; der am Papier übrig bleibende Theil hat geringe Lichtempfindlichkeit, so dass eine Reduction und Schwärzung erst nach sehr langer Zeit stattfinden kann. Zur Erhaltung der Copie ist aber immerhin dessen Elimination oder Unschädlichmachung nothwendig. Eine Elimination wäre wegen der Unlöslichkeit der entstandenen Verbindungen nur durch Überführung derselben in Mercuronitrat durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure möglich; eine Procedur, die wegen der hiezu nothwendigen langen Dauer, und weil auch da nicht vollständig ausführbar, sich von selbst ausschließt.

Es erübrigt daher nur ein Mittel zur Fixierung, und zwar durch Überführung der erwähnten Mercuroverbindungen in Mercurochlorid, welches vollständig weiß und so gut wie unveränderlich ist.

Hiezu verwendet man eine Lösung von:

Ammoniumchlorid	10 *g*
Wasser	100 *cm*³,

in welcher man die entwickelten Copien durch 1 bis 2 Stunden badet. Man wäscht hierauf gründlich und lässt trocknen.

Den auf diese Weise erhaltenen Copien kann man eine größere Beständigkeit verleihen, wenn man selbe mit einem der bekannten Platinbäder[1]) behandelt, wobei es gleichgiltig bleibt, ob man Platinichlorid oder Platinochlorid (Chlorür) anwendet. Das Tonen wird zweckmäßigerweise vor dem Fixieren angewendet.

Das mit Mercuronitrat sensibilisierte Papier ist nur kurze Zeit haltbar, da das Mercuronitrat sich langsam oxydiert und die Lichtempfindlichkeit einbüßt.

Wie schon erwähnt, vermindert die Gegenwart von Mercurisalz die Empfindlichkeit des Papieres in hohem Grade. Im Falle, dass das Vorhandensein geringer Mengen davon sich durch Unempfindlichkeit des Papieres kundgeben sollte, kann jene behoben werden, wenn man das Papier durch einige Minuten auf einer sehr dünnen Lösung ($^1/_{2000}$) von Natriumsulfit schwimmen lässt. Das Sulfit wird das etwa vorhandene Mercurinitrat zu Mercuronitrat

---

[1]) Z. B. mit einem Platintonbade:

Platinchlorid ($PtCl_4$)	0.5 *g*
Weinsäure	10 *g*
Destilliertes Wasser	1000 *cm*³

oder eine Lösung von Kaliumplatinchlorid ($PtCl_4$, $2KCl$) 1 : 2000 mit Salzsäure angesäuert.

Das Tonen findet nach dem Schema statt:

$$PtCl_4 + 4Hg = 2Hg_2Cl_2 + Pt, \text{ oder}$$
$$PtCl_2 + 2Hg = Hg_2Cl_2 + Pt.$$

Digitized by Google

reducieren. Bei stärkerer Concentration der Sulfitlösung oder bei zu lang dauernder Einwirkung der verdünnten Lösung würde sich die Reduction auch auf das Mercurosalz erstrecken und eine allgemeine Schwärzung der empfindlichen Schichte veranlassen. Der Zusatz von Urannitrat als Sensibilisator hat, entgegen der theoretischen Voraussetzung, keinen bemerkenswerten Erfolg gehabt; vielleicht war bei den Versuchen das Verhältnis zwischen den beiden Bestandtheilen nicht richtig gewählt worden.

Der eben skizzierte, photographische Process mit Mercuronitrat ist wohl noch nicht vollkommen, verdient aber beachtet zu werden, da sich damit recht gute Resultate erzielen lassen.[1])

Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2 + 4H_2O$, ist schwer rein zu erhalten, da es leicht basische Salze bildet; man erhält es durch Auflösen von Quecksilber in heißer, überschüssiger Salpetersäure. Beim Verdünnen scheidet sich das basische Salz $Hg(NO_3)_2$ $2HgO$ aus, das durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Eine verdünnte Lösung von Mercurinitrat löst das Silberbild eines Collodionnegatives auf, ohne das Jodsilber anzugreifen; eine concentrierte Lösung löst auch Brom- und Jodsilber auf. Es färbt sich auf Papier im Lichte schwarz und auf der Haut schwarzroth.

Mercurisulfid, HgS, findet sich in der Natur als Zinnober. Durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber erhält man schwarzes Quecksilbersulfid. Zinnober wird im Licht allmählich schwarz, indem sich aus dem rothen krystallinischen, amorphes, schwarzes Quecksilbersulfid bildet; besonders rasch geht die Zersetzung unter alkalischen Flüssigkeiten vor sich. Mercurisalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Mercurisulfid; bei nicht genügender Menge von H_2S entstehen lichtgefärbte Niederschläge.

$$3\,HgCl_2 + H_2S = \underbrace{2\,HgCl_2 \,.\, HgS}_{\text{lichtgelber Niederschlag}} + 2\,HCl$$

$$2\,HgCl_2 + H_2S = \underbrace{HgCl_2\,HgS}_{\text{gelbbrauner Niederschlag}} + 2\,HCl$$

$$HgCl_2 + H_2S = \underbrace{HgS}_{\text{schwarzer Niederschlag.}} + 2\,HCl$$

Um das schwarze Mercurisulfid zu erhalten, ist es daher nöthig, viel und starkes Schwefelwasserstoffwasser zuzusetzen. Anfangs ist der Niederschlag lichtgelb und geht durch alle Nuancen des Gelb und Braun in Schwarz über; Zinnober wird von Säuren nicht angegriffen, von Königswasser aber leicht gelöst.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4, entsteht beim Lösen von Quecksilber in heißer, concentrierter Schwefelsäure, beim Abrauchen dieser Lösung bildet sich das Mercurisulfat, ist im Wasser schwer löslich, beim Erhitzen zersetzt es sich in SO_2, O_2 und Hg_2. Es färbt sich am Lichte grau durch Bildung von Mercurisulfat und Metall.

---

[1]) Über Verwendung basischer Mercurotartrate, Mercurooxalate. Siehe Phot. Corr. 1895. Prof. Namias.

Digitized by Google

Mercurisulfat, $HgSO_4$. Es bildet mit viel Wasser das basische Salz: Hg_2SO_4 $2HgO$ als lebhaft citronengelbes Pulver.

Die Krystalle von schwefelsaurem Quecksilberoxydulammon werden am Lichte schwarz. Unterschwefligsaures Quecksilberoxydammon wird am Lichte rasch grau. Quecksilberoxydulselenat, Hg_2SeO_4, fällt als grauweißes Pulver beim Versetzen von Mercuronitrat mit Selensäure. Es ist sehr lichtempfindlich. Dimercurammoniumselenat schwärzt sich am Lichte.

Mercurochlorid, $HgCl$, Quecksilberchlorür, auch Calomel genannt, entsteht, wenn man zur Lösung eines Mercurosalzes Chlormetalle fügt: $HgNO_3 + NaCl = HgCl + NaNO_3$.

Der weiße Niederschlag ist im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich; am Lichte zersetzt es sich allmählich und wird gelbbraun bis schwarzbraun unter Ausscheidung von Quecksilber. Durch reducierende Stoffe wird es leicht zu Metall reduciert. Durch Königswasser wird das Calomel in das Oxydsalz verwandelt.

Übergießt man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so schwärzt es sich unter Bildung des Dimercurammoniumchlorids.

$$2HgCl + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Auf diesem Processe beruht die beim Negativverfahren vielfach verwendete **Verstärkungsmethode**: Ein sehr gut gewaschenes Negativ wird in eine Sublimatlösung gelegt, dabei verwandelt sich das schwarze Silberbild in ein weißes Silberchloridbild, welches nun auch weißes Calomel enthält:

$$HgCl_2 + Ag = AgCl + HgCl.$$

Nach vollständigem Abspülen der Platte wird selbe mit verdünntem Salmiakgeist übergossen. Letztere löst das Chlorsilber und schwärzt das Calomel. Wird statt Ammoniak Kalkwasser genommen, so wird das Negativ geschwärzt, ohne dass Silberchlorid gelöst wird.

Ein mit Quecksilberchlorid und Ammoniak verstärktes Negativ wird durch Lichteinwirkung in der Aufsicht heller. Man verwendet statt des Ammoniaks zur Schwärzung meist das Natriumsulfit in Lösung 1:10; wodurch die Negative grauschwarz werden und beständig im Lichte bleiben.

Die chemische Untersuchung hat gezeigt,[1]) dass infolge der Einwirkung des Sulfits auf das Silberchlorid und Quecksilberchlorür der Schichte, alles Chlor in die Lösung übergeht und dass die Hälfte des Silbers und ein Viertel des Quecksilbers in der Schichte zurückbleiben, um das Bild zu formen. Aus diesem Vorgang erklärt sich auch, weshalb eine Wiederholung des einmal gründlich vorgenommenen Processes keine Verstärkung, sondern Abschwächung zur Folge hat.

[1]) Photographic News 100.

Digitized by Google

Nach Jones geht dabei folgender Process vor sich:

$$4\,AgCl\,.\,HgCl + 7\,Na_2SO_3 + x\,Na_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3$$
$$x\,Na_2SO_3 + 3\,HgSO_3\,.\,Na_2SO_3 + 8\,NaCl,$$

wobei x ungefähr gleich 7 ist.

Wird die mit Sublimat behandelte, weiße Bildfläche nach halbstündigem Auswässern mit gewöhnlichem Oxalatentwickler übergossen, so wird sowohl das Silber als auch das Quecksilbersalz vollständig reduciert. Man kann durch Wiederholung des Verfahrens beliebig viel Quecksilber bei Erhaltung des ursprünglichen Silberbestandes in der Schichte ansammeln.[1])

Das Silberamalgam ist nach Vausant nicht vollkommen luftbeständig. Vausant schwärzt die gebleichten Negative mit folgender Lösung: 20 cm^3 Wasser, 1 g Gallussäure und 2 g Ätzkali.

Nach Chapman Jones[2]) wirkt eine verdünnte Lösung von Cyankalium wie folgt:

$$3\,(HgCl\,.\,AgCl) + 8\,KCN = Ag + Hg + 2\,KAg(CN)_2 + 2\,Hg(CN)_2 + 6\,KCl.$$

Wenn man die Producte der Reaction beisammen lässt, so macht metallisches Silber allmählich eine äquivalente Menge Quecksilber frei, welche sich niederschlägt.

Lässt man nach (Monkhoven oder Burton) Kaliumsilbercyanid auf das Quecksilberchlorür-Silberchlorid oder Bromid einwirken, so entstehen mehrere Umsetzungen; die hauptsächlichste scheint folgende zu sein:

$$HgClAgCl + KCN\,.\,AgCN = Ag + AgCl + Hg(CN)_2 + KCl.$$

Etwas von dem Cyanquecksilber wird in dem Residuum durch das Chlorsilber so fest gehalten, dass es sich durch kein Auswaschen mit Wasser herausbringen lässt. Das Chlorsilber wirkt auf den Überschuss an Kaliumsilbercyanid wie folgt ein:

$$AgCl + KCN\,.\,AgCN = KCl + 2\,AgCN.$$

Es besteht deshalb das Bild nach der Verstärkung außer aus Silber, aus wechselnden Mengen von Chlorsilber, Cyansilber und Cyanquecksilber. Das Bild hat somit eine sehr complicierte, unbestimmte Zusammensetzung und verändert sich im Lichte; es ist nach Jones dieses Verfahren der Dichtigkeits-Verstärkung zu verwerfen.

Mercurichlorid, $HgCl_2$, Quecksilberchlorid oder Sublimat erhält man beim Auflösen von HgO in Salzsäure, von Quecksilber in Königswasser oder durch Sublimation von Mercurisulfat und Natriumchlorid:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

---

[1]) Dr. Stolze, Phot. Neuh. 1890.
[2]) Eders Jahrbuch 1894.

Digitized by Google

Es ist in 15 Th. Wasser löslich, bei 100° schon in 3 Th., im Alkohol und Äther ist es ebenfalls löslich. Sublimat ist sehr giftig.

Das trockene Pulver ist lichtbeständig; die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte in Chlorür HgCl, Salzsäure und Sauerstoff. Diese Wirkung soll insbesonders durch Verunreinigungen des Wassers eingeleitet werden. Salzsäure und Chlorammonium, auch Terpentinöl wirken auf diese Zersetzung hindernd. Die weingeistige oder ätherische Lösung zersetzt sich rascher als die wässrige Lösung, da die organischen Lösungsmittel das freiwerdende Chlor leichter binden als Wasser. Organische Substanzen, wie Weinsäure, Apfelsäure, Ameisensäure, Rohrzucker etc. beschleunigen die Zersetzung, besonders aber die Oxalsäure:

$$2HgCl_2 + C_2O_4H_2 = 2HgCl + 2CO_2 + 2HCl.$$

Durch Metalle und reducierende Substanzen (SO_2, $SnCl_2$) wird es in Chlorür verwandelt:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HgCl + H_2SO_4 + 2HCl$$
$$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4$$
$$2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Nach Prof. Namias sind hauptsächlich die Mercuriammonium-Verbindungen der Oxalsäure am lichtempfindlichsten.

Taucht man ein von Fixiernatron freies Negativ in eine Sublimatlösung (2 Th. Quecksilberchlorid, 2 Th. Bromkalium, 100 Th. Wasser), so verwandelt sich das schwarze Silberbad in ein weißes, aus AgCl und HgCl, bestehendes Bild.

Sehr schnell geht dieser Process auch bei den nicht getonten Silbercopien von statten. Auf diese Weise werden die sogenannten Zauberphotographien erzeugt, welche durch Cigarrenrauch sichbar werden.

Die in früherer Zeit vielfach bei Ferrotypien etc. verwendeten Alabasterflüssigkeiten können auch im Trockenplattenprocesse verwendet werden, um ein Negativ in ein Positiv überzuführen. Sehr geeignet ist eine Lösung von 2 Th. Eisenvitriol, 8 Th. Sublimat, 1·5 *g* Chlornatrium in 100 *cm*³ Wasser; auch eine gesättigte Lösung von Sublimat in Salzsäure mit Wasser aufs Sechsfache verdünnt, gibt gute Resultate. Natürlich muss vorher wie nachher gut gewaschen werden. Die Rückseite des Glases kann man schwarz lackieren oder schwarzen Baumwollsammt dahinterlegen; am bequemsten ist es, wenn die Emulsion auf Ferrotypplatten aufgegossen ist. Auf Haltbarkeit kann man jedoch bei diesen Bildern keinen Anspruch machen.

Ein auch beim nassen Collodionverfahren angewendeter Verstärker mit Quecksilberbromid und Cyansilber wird wie folgt hergestellt: a) Wasser 250, Kaliumbromid 10 *g*, Quecksilberchlorid 10 *g*, Alkohol 30 *cm*³. b) Wasser 250 *cm*³, Kaliumcyanid 10 *g*. c) Wasser 250 *cm*³, Silbernitrat 12 *g*. Man setzt von c) zu b) soviel, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet; das Negativ wird gewaschen, in a) gebracht, welches mit $^1/_4$—$^1/_2$ Wasser verdünnt werden kann, dann folgt die Schwärzung in der aus c) und b) hergestellten Cyansilbermischung. Übergießt man die mit Quecksilbersalzen verstärkten Negative mit einem 2%igen Fixierbad, so erfolgt Abschwächung.

Digitized by Google

Um bei gewöhnlichen Platinpapieren braune Töne zu erhalten, pflegt man der Entwicklungslösung Quecksilberchlorid zuzusetzen; bei Zusatz von etwa 1 Procent Sublimat erhält man braunschwarze, bei erhöhtem Zusatze gelbbraune Copien.

Es ist empfehlenswert, zuerst die Kaliumoxalatlösung zu erhitzen, sodann erst die Quecksilberchloridlösung 1 : 14 zuzusetzen, um das Auskrystallisieren von Mercuri-Kaliumoxalat zu verhindern.

Der Entwickler wirkt bei einer wiederholten Verwendung verschieden, und muss daher immer frisch bereitet werden.

Einfacher und gleichmäßiger gestaltet sich die Erreichung von Platinotypien mit Sepiaton, wenn man das Sublimat der Präparationslösung einverleibt.[1])

Das Quecksilberchlorid ist bei Zimmertemperatur im Verhältnisse 1 : 14 löslich. Um kräftig färbende Wirkungen zu erzielen, setzt man das Quecksilberchlorid in heißer Lösung (1 : 7 oder 1 : 3) der Präparationslösung zu und kann dadurch der bräunliche Farbenton der Platinotypien bis ins Hellbraun gesteigert werden.

Man mischt per Bogen:

Platinlösung	6	cm^3
Normaleisenlösung	2·5	cm^3
Chlorateisenlösung	3	cm^3
Sublimatlösung 1 : 3 bis 1 : 4	1·2	cm^3

Zum Mischen der Lösungen in diesen kleinen Mengen eignen sich am besten Ausflusspipetten zu 5 cm^3; man hüte sich aber, die giftige Sublimatlösung in den Mund zu saugen.

Nachdem die Copie mit Kaliumoxalatlösung 1 : 3 bei 50—80° C. entwickelt wurde, ist sie wie eine andere Platinotypie weiter zu behandeln.

Auch hier beeinflussen Temperatur und Verdünnung den Farbenton der Sepiaplatinbilder. Höhere Temperaturen des Entwicklers ergeben bräunliche Töne, Verdünnung desselben wirkt in ähnlichem Sinne.[2])

Diese Sepiaplatinbilder können mit der von Dr. Strakosch mitgetheilten Lösung, bestehend aus 1000 Wasser, 10 Urannitrat 2 rothes Blutlaugensalz, 60 Eisessig in warm röthlich gefärbte Bilder übergeführt werden.

Das Quecksilberchlorid kann auch in den sog. mercurographischen Ätzmethoden verwendet werden. Villon macht darüber folgende Mittheilungen:

Man stellt eine Tinte her, bestehend aus 100 cm^3 Wasser, 50 g Zucker, 50 g Glycerin, 100 g Alkohol; schließlich mische man 40 g gefälltes Quecksilbersublimat zu. Man schreibt damit auf eine polierte Zinkplatte, lackiert die Rückseite und ätzt mit $3^1/_2$%iger Salpetersäure. Die schwache Salpetersäure greift die amalgamierten Linien an und bewirkt Tiefätzung. Verwendet man Salzsäure, so greift selbe nur das freie Zink an, und es entsteht eine Hochdruckplatte. Als Schutzgrund für unterwölbte Linien dient Folgendes: 100 g Vaseline, 12 g Bienenwachs, 5 g Leinöl, 5 g Lampenruß; mit glatter, harter Walze wird diese Farbe

---

[1]) A. Lainer, Präparation von Platinpapieren mit heißer Entwicklung für Sepiatöne. (Phot. Corr. 1893.)

[2]) A. Lainer, Über den Einfluss der Temperatur und Verdünnung des Entwicklers auf den Farbenton der Platinotypie. (Phot. Corr. 1893.)

Digitized by Google

eingewalzt, bei etwas Erwärmen fließt sie an den Seiten des Reliefs herunter und schützt sie, hierauf wird die Ätzung fortgesetzt.[1])

Ist in den mit Sublimatlösung behandelten Negativen Fixiernatron vorhanden, so bilden sich gelbbraune Flecken von Schwefelquecksilber. Wurde die Sublimatlösung beim Verstärken nicht genügend vom Negative abgespült, so scheidet sich auf der Platte der sogenannte weiße Präcipitat aus:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = \underbrace{NH_2HgCl}_{\text{weißer Präcipitat.}} + NH_4Cl$$

Ein Gemenge von 1 Th. Quecksilberchlorid[2]) und 2 Th. Kaliumbicarbonat gibt auf Stärkepapier eine lichtempfindliche Schichte, welche nach der Exposition gewaschen und mit einem Gemische von 1 Th. Pyrogallol, 8 Th. Gallussäure, 10 Th. Eisenvitriol, 80 Th. Fixiernatron gelöst in der zehnfachen Menge Wassers entwickelt wird. —

Eine Sublimatlösung ist das sicherste Antisepticum und findet daher trotz seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften ausgedehnte Verwendung zur Sterilisierung der Hände und Instrumente vor Operationen etc.; auch Gelatine mit Sublimat versetzt, bleibt lange Zeit vor Fäulnis bewahrt.

Mercurobromid, HgBr, hat große Ähnlichkeit mit Quecksilberchlorür und entsteht durch Fällung des Mercuronitrates mit Kaliumbromid. Es ist farblos und unlöslich in Säuren und Wasser.

Mercuribromid, $HgBr_2$, entsteht direct durch Einwirkung von Brom auf Quecksilber. Es bildet glänzende Blättchen oder Nadeln und ist im Wasser, als auch im Alkohol und Äther leicht löslich. Photographisch wird es zum Verstärken verwendet durch Mischen einer Sublimatlösung mit Kaliumbromid.

Mercurojodid, HgJ, wird beim Zusammenreiben von 8 Th. Quecksilber und 5 Th. Jod unter Zusatz von etwas Weingeist oder durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit KJ erhalten: $HgNO_3 + JK = HgJ + KNO_3$. Es bildet ein grünliches Pulver, das im Wasser und Alkohol unlöslich ist; im Licht schwärzt es sich. Nach Eder geht folgender Process vor sich:

$$6HgJ = Hg_4J_6 + Hg_2.$$

Man kann auf Gummi- oder Gelatinepapier, welches mit Mercurojodid präpariert ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Bild erhalten, welches wahrscheinlich aus Quecksilberjodürjodid besteht. Neben dem violetten und blauen, wirkt hiebei auch noch das grüne Licht. Das Quecksilberjodürjodid färbt sich im Lichte dunkler und grünlich. Quecksilberjodür verhält sich im Licht dem Silberjodid

[1]) Siehe auch Th. Bolas Phot. Chronik 1895, S. 295.
[2]) Henry Harris Lacke, Copierverfahren mit Quecksilbersalzen. Eders Jahrb. 1888, S. 484.

Digitized by Google

analog, indem es in der Camera einen unsichtbaren Lichteindruck annimmt, welcher sich mit Pyrogallussäure entwickeln lässt.[1]) Die Lichtempfindlichkeit ist jedoch geringer als beim Jodsilber.[2])

Mercurijodid, HgJ_2, entsteht durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Jod oder durch Fällung von Sublimatlösungen mit Jodkalium:

$$HgCl_2 + 2JK = HgJ_2 + 2KCl.$$

Es entsteht ein gelber Niederschlag, der sogleich roth wird und im Überschuss der Jodkaliumlösung als auch des Quecksilberchlorids löslich ist. In der Photographie wird die Lösung des Quecksilberjodkaliums zur Verstärkung verwendet; es bildet sich auf der Platte Jodsilber und Quecksilberjodid.

Man verwendet folgende Lösung:

1 *g* Sublimat und 3 *g* Kaliumjodid in 200 cm^3 Wasser. Die bräunlich gefärbte Verstärkung wird bald gelbroth; nach Eder ist es besser, die verstärkten Negative gut auszuwaschen und mit Ammoniak zu übergießen. 1 Molecül HgJ_2 wird durch 2 Molecül $Na_2S_2O_3$ zur Lösung gebracht.[3]) 4 *g* Sublimat, 200 *g* Wasser gemischt mit 6, 8—12 *g* JK in 65 cm^3 Wasser, geben einen Verstärker (Edward), der braunschwarze Negative ergibt, welche nicht lichtecht sind.

Die Lösung von HgJ_2 in $Na_2S_2O_3$ zersetzt sich beim längeren Stehen oder Erwärmen unter Ausscheidung eines gelblichen bis zinnoberrothen Niederschlages, welcher aus HgJ, HgS und Schwefel besteht; bei Gegenwart von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ enthält der Niederschlag keinen freien Schwefel. Die Lösung, sowie der Niederschlag ist lichtempfindlich. Alkohol fällt aus der Lösung $HgS_2O_3(Na_2S_2O_3)_2$ und $HgJ_2(NaJ)_2$ bleibt gelöst. Metallisches Silber wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Quecksilberjodür, in Jodsilber umgesetzt. — Erwärmt man trockenes Quecksilberjodid auf 150°, so wird es plötzlich gelb, schmilzt und sublimiert in gelben Nadeln. Berührt man diese mit einem festen Körper, so werden sie unter Wärmeausscheidung roth und verwandeln die Krystallform, somit ist Quecksilberjodid dimorph.

Quecksilberjodid wird unter dem Namen Scarlett als Wasserfarbe benützt, die jedoch im Lichte höchst vergänglich ist. Auf Papier aufgetragen, wird die Farbe an der Sonne braun.

Mercuriselenocyanid, $Hg(SeCN)_2$, lässt sich leicht durch Zusatz von Kaliumselencyanid zu Quecksilberacetat als weiße, verfilzte Masse darstellen, welche am Lichte dunkler wird. — Chromsaures Quecksilberoxydul ist ein lebhaft rothes Pulver, welches sich am Lichte schwärzt. — Das gelbe Pulver der Verbindung $AsHg_2Cl$ färbt sich am Sonnenlichte, auch wenn es sich in einem trockenen, luftleeren Raume befindet, in einigen Augenblicken grünlich, dann immer dunkler und endlich schwarz (Capitaine J., Pharm. 25, p. 559). Das Carbonat verändert sich ebenfalls am Lichte. — Oxalsaures Quecksilberoxyd und Oxydul werden im violetten und blauen Lichte unter Reduction geschwärzt. Essigsaures Quecksilberoxydul gibt Krystallschuppen, die sich besonders im feuchten Zustande am Lichte schwärzen. Tribromessigsaures Quecksilberoxydul bildet kleine Blättchen, die sich am Lichte oder

[1]) Außer den Silberhaloidsalzen lassen sich auch Kupferjodür und Kupferbromür physikalisch entwickeln.

[2]) Schnauss, Archiv f. Pharm. VI. 416.

[3]) Nach Eder und Ulm bildet sich wahrscheinlich $HgJ_2(Na_2S_2O_3)_2$.

Digitized by Google

im feuchten Zustande zersetzen. Das weinsaure, benzoësaure, schleimsaure Oxydulsalz schwärzt sich am Lichte. Quecksilberdiphenyl bildet kleine, weiße, asbestähnliche Nadeln, welche am Lichte gelb werden. Jodquecksilbercyanoform, erhalten durch Erhitzen von Jodoform und Cyanquecksilber bei Gegenwart von Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, bildet seideglänzende Nadeln, welche sich am Lichte etwas gelb färben. Quecksilberallyljodid bildet nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Weingeist silberglänzende Schuppen, welche am Lichte gelb werden.[1])

A. R. Kalilauge fällt aus Mercurosalzen schwarzes Hg_2O, aus Mercurisalzen braunrothe bis gelbe Niederschläge von HgO; Schwefelwasserstoff fällt aus Oxydulsalzen schwarzes $HgS + Hg$ und aus Oxydsalzen weiße bis gelbe und endlich schwarze Niederschläge (HgS). Die Quecksilbersalze erzeugen auf Kupfer einen Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Reiben glänzend weiß wird.

Beryllium findet sich in einigen seltenen Silicaten (Beryll, Euklas, Helvin, Chrysoberyll); es bildet ein zinkweißes Metall, ist an der Luft unveränderlich, löslich in Salzsäure und Schwefelsäure und in Kalilauge. Berylliumoxyd, BeO, der Magnesia ähnlich, aber viel schwächer basisch. Berylliumsulfat, $BeSO_4 + 7H_2O$, Berylliumchlorid, $BeCl_2$, zerfließlich. Beryllium bildet stark lichtbrechende Silicate (Phenakit).

4. Erdmetalle.

Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Titan, Zirkon, Cer (Neodym, Praseodym, Samarium), Thor, Vanadin, Niob, Tantal, Gadolinium (Terbium, Erbium, Thulium).

Aluminium.

Das Aluminium bildet ein weißes, hämmerbares Metall; es ist sehr dehnbar und lässt sich zu äußerst dünnen Blechen walzen und feinsten Drähten ausziehen. Es lässt sich feilen; sein spec. Gewicht beträgt 2·64—2·7. An der Luft zeigt es eine große Beständigkeit. Es schmilzt bei Rothglut. Das käufliche Aluminium ist zuweilen stickstoff- und kohlehaltig, wodurch es brüchig wird. Als Blattaluminium verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung; Aluminiumpulver, durch die Flamme geblasen, gibt ein photographisch verwendbares Licht.

Villon empfahl ein Gemisch von 1 *g* Aluminiumpulver, $^1/_4$ Lycopodium und $^1/_{20}$ Ammoniumnitrat für Blitzlicht. Manche Sorten müssen vorerst durch Behandlung mit Benzin entfettet werden. Kessler[2]) fand, dass das Aluminium dabei unvollständig verbrennt und nur $^1/_{16}$ der Lichtwirkung von 1 *g* Magnesium ergab; günstiger verhielt sich eine andere Villon'sche Mischung von 20 Th. Kaliumchlorat, 8 Th. Aluminiumpulver und 2 Th. Zucker, welche beim Verbrennen mittelst Lunten dieselbe Helligkeit gab, wie Magnesium, das Gemisch ist jedoch bei Schlag äußerst explosiv. Ein Gemisch von 1 Th. Aluminium und 2 Th. Hypermanganat entwickelt beim Verbrennen ungefähr die Hälfte weniger Helligkeit als die vorigen Gemische und entwickelt dabei mindestens ebensoviel Rauch. Die ebenfalls empfohlene Mischung von 5 Th. Magnesium, 3 Th.

---

[1]) R. E. Liesegang, Das Quecksilber in seinem Verhalten zum Lichte. Phot. Arch. 1888. (Mit detaillierten Quellenangaben zusammengestellt.)

[2]) Fachlehrer H. Kessler: Vergleichende Versuche mit Aluminium- und Magnesium-Blitzlicht. Phot. (Corr. 1998, S. 483.)

Digitized by Google

Aluminium und 1 Th. rothen Phosphor ergab nur $^1/_{10}$ der Helligkeit von 1 *g* Magnesium und $^3/_4$ *g* Kaliumpermanganat. Das Magnesium ist nach Kessler für Blitzlichtmischung dem Aluminium weitaus vorzuziehen.

Im festen Zustande zersetzt das Aluminium das Wasser nicht, wohl aber sehr langsam als Pulver beim Sieden. Concentrierte und verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf Aluminium; in Salzsäure und Laugen löst es sich unter Wasserstoffentwicklung; im reinen Zustande ist es auch gegen org. Säuren sehr beständig; ein Natriumgehalt aber wirkt sehr ungünstig auf seine Beständigkeit.

Das Aluminium wird aus Kryolith (Na_3AlFl_6), dem man Kochsalz zusetzt, schmilzt und Thonerde einträgt, auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Ein Kilogramm Aluminium kostet nur mehr $2^1/_2$ Mark gegen 2400 Mark im Jahre 1855. Es wird zu Kochgeschirren, Feldflaschen, Booten, physikalischen Instrumenten, Stativen, photographischen Cameras, Objectivfassungen, Papier- und Glasdecorationen statt des Blattsilbers verwendet; ferner zu Legierungen, in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse etc. Als Aluminiumloth verwendet man eine Legierung von 10 *g* Al, 10 g zehnprocentigem Phosphorzinn, 80 *g* Zink und 290 *g* Zinn. — Aluminiumamalgam ist sehr reactionsfähig und ist das beste Trockenmittel für Alkohol, Äther und ähnlichen organ. Flüssigkeiten. Es muss unter Petroleumäther aufbewahrt werden, da es sich an der Luft oxydiert. Wenn man Aluminium mit Eiweiß überzieht und dann erhitzt, so wird es geschwärzt; nach Entfernung der Kohlenschichte bleibt eine schwarze, gegen Säure ziemlich widerstandsfähige Schichte.

In den graphischen Fächern eignet sich Aluminium sowohl in der Lithographie als auch im Lichtdrucke vorzüglich.

Das Aluminium bewährt sich für den lith. Flachdruck besser als Zink, was einerseits auf dessen günstigeres, chemisches Verhalten, insbesonders aber auf die physikalischen Eigenschaften des Aluminiums zurückzuführen ist.

Verfasser stellte die Dichte dreier Lithographiesteine fest; im Vergleiche zu Aluminium und Zink ergeben sich folgende Zahlen:

blaugrauer Stein	2·730
hellgrauer Stein	2·698
gelblichweißer Stein	2·675
Aluminium	2·640—2·7
Zink	6·800

Diese Zahlen zeigen, wie nahe das Aluminium den lith. Steinen in Bezug auf das spec. Gewicht steht, während das Zink erst durch mancherlei Vorpräparationen jene Eigenschaften erreicht, die es lithographisch gut verwendbar machen.

Scholz in Mainz führte das Aluminium in die Lithographie ein und nannte das Verfahren „Algraphie". Das Aluminium lässt sich für alle Manieren und Techniken der Photolithographie und Lithographie, mit Ausnahme der Gravure anwenden; außer den photolithographischen Umdruckmanieren lassen sich auch die directen phot. Copiermethoden mit Asphalt und Chromeiweiß und das Emailverfahren ausführen und bemerkenswert erscheint die Leichtigkeit und Sicherheit, mit welcher Correcturen auf Aluminium ausgeführt werden können, ohne die Druckplatte zu verletzen, was besonders für kartographische Zwecke von Bedeutung ist.[1])

[1]) C. Kampmann: Über die Anwendung von Aluminium in der Drucktechnik. (Phot. Corr. 1896, S. 286, 535.)

Digitized by Google

A. Albert[1]) fand, dass Aluminium auch im Lichtdrucke sehr verwendbar ist. Es bleibt beim Erwärmen im Ofen eben, ohne sich wie das Zink zu krümmen, auch nimmt es die Vorpräparation mit Wasserglas und Bier gut an und haftet die Chromatleimschichte sehr fest, übrigens kann die Zwischenschichte bei dünnen Schichten auch weggelassen werden.

Zur Entfernung der Leimschichte wird verdünnte Schwefelsäure 1 : 30 gebraucht. Das Copieren ist bequemer als mit Glasplatten, da man den Copiergrad leicht verfolgen kann. Als Ätze verwendet Albert Glycerin und Wasser, da Ammoniak das Metall angreift. Die Details in den Schattenpartien drucken schöner und mit größeren Tiefen als auf Glas; das Bild hebt sich von der lichtgrauen Unterlage schön ab und man sieht noch vor dem Drucke, wie dasselbe aussehen wird; auch braucht man nicht erst Vordrucke zu machen. Neue Platten werden mit Ammoniak 1 : 3 abgerieben.

Aluminium kann man nach Klimsch[2]) mit einer Kupferchloridlösung oder mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung und Oxalsäure (100 Eisenchlorid, 200 Alkohol [96%], 1 Th. Oxalsäure) hochgeätzt werden.

Aluminiumoxyd Al_2O_3, Saphir, Rubin und Korund bestehen aus krystallisiertem Aluminiumoxyd. Der gemeine Korund ist durch Eisenoxyd undurchsichtig, der Schmirgel enthält außerdem noch Quarz. Schmirgel, in seinen bei der Schlämmung erhaltenen verschiedenen Graden der Feinheit, dient als Schleif- und Poliermittel für Glaslinsen, als auch für Glasplatten, Kupfer- und Zinkplatten.

Versetzt man Aluminiumsalze mit einer Lauge, so entsteht vorerst weißes **Aluminiumhydroxyd** $Al(OH)_3$, welches beim Trocknen und Glühen in amorphes Aluminiumoxyd übergeht. Das Hydrat ist im Überschuss der Lauge zu Aluminat $AlO(NaO)$ löslich, verhält sich also gegen starke Basen wie eine Säure, gegen Säuren aber, wie eine Base. Das Hydrat ist im Ammoniak unlöslich, im Chlorammonium und Aluminiumacetat löslich. Farbstoffe zieht es an und ist daher zur Darstellung von Lackfarben verwendbar, indem es damit unlösliche Verbindungen gibt, die sich auf pflanzlichen Geweben leicht abscheiden.

Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$. Es krystallisiert mit $16\,H_2O$ und bildet luftbeständige, leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. Es wird zum „Leimen" des Papieres verwendet, indem man eine Harzseife mit Aluminiumsulfat zersetzt, wobei sich harzsaures Aluminium in der Papierfaser festsetzt; in der Färberei wird es als Beize, insbesonders für Alizarin verwendet. — Früher fand in der Technik der Alaun $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24\,H_2O$ oder $AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, Kalialaun, allgemein Verwendung. Das Metall Kalium ist im Alaun auch durch andere einwertige Elemente ersetzbar, wodurch verschiedene Aluminiumalaune resultieren; auch das Aluminium kann im Alaun durch Elemente wie Eisen, Chrom, Thallium, Vanadin ersetzt werden; es entstehen dabei Eisen-, Chrom-, Thallium- resp. Vanadinalaune.

---

[1]) A. Albert: Aluminium in der Verwendung für Lichtdruck. (Phot. Corr. 1896, S. 539, 597.)

[2]) Phot. Mitth. 1892, S. 111.

Digitized by Google

Der gewöhnliche Alaun oder Aluminium-Kaliumalaun krystallisiert in durchsichtigen Octaëdern. Er löst sich in 8 Th. kaltem und $^1/_3$ Th. kochendem Wasser. Die Lösung schmeckt süßlich zusammenziehend und reagiert sauer. Beim Erhitzen schmilzt er und gibt den gebrannten Alaun. Dieser wird in allen Processen, in welchen Gelatinelösung Anwendung findet, wie im Lichtdruck und Kohledruck, zum Gerben oder Härten der Gelatineschichte verwendet. Zum Fixieren der Gelatinetrockenplatten und der Celloidinpapiere gebraucht man im Hochsommer behufs Vermeidung von Blasen, Abziehen der Schichte etc. ein gemischtes Alaun- und Fixierbad. 5% Alaun vom Gewichte der verwendeten Gelatine zu einer 4%igen Gelatinelösung gesetzt, erhöhen nach Eder den Schmelzpunkt um 10°, den Erstarrungspunkt um 1—2°. — Über die Herstellung von gemischten Alaun- und Fixierbädern wurde Seite 122 berichtet. Der chemische Process der Wechselwirkung von Alaun und Fixiernatron geht beim Erhitzen nach folgender Gleichung vor sich:

$$3Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + S_3 + 3SO_2 + Na_2SO_4$$

Es scheidet sich ein Niederschlag, bestehend aus Aluminiumhydrat und Schwefel ab, gleichzeitig entweicht Schwefeldioxyd.

In der Kälte geht der Process complicierter vor sich. Nach Seyewetz und Chicandard entstehen zuerst Aluminiumhyposulfit und Natriumsulfat. Ersteres zerfällt allmählich in Aluminiumsulfat und Schwefelwasserstoff. Bei Überschuss an Natriumhyposulfit wird dasselbe nur in Natriumdisulfit, Natrium sulfid und Schwefel zersetzt:

a) $3Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(S_2O_3)_3 + 3Na_2SO_4$

b) $Al_2(S_2O_3)_3 + 3H_2O = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2S$

c) $Na_2S_2O_3 + H_2S = NaHSO_3 + NaHS + S.$

Nach den von mir durchgeführten Versuchen sind mit diesen drei Gleichungen die chemischen Processe der Wechselwirkung zwischen Alaun und unterschwefligsaurem Natrium noch nicht vollständig zum Ausdrucke gebracht. Immerhin ist damit gezeigt, dass, bei derartig zusammengesetzten Bädern, die zu fixierenden Copien durch Wechselwirkung mit den Silbersalzen zur Bildung von Schwefelsilber (Schwefeltonung) führen können, wodurch die Unveränderlichkeit der Bilder auf kurze Zeit beschränkt wird.

Über die Anwendung klar bleibender, gemischter Alaun- und Fixierbäder wurde Seite 123 berichtet.

Liesegang umgeht die Anwendung des Alaun in den Tonfixierbädern für Aristopapiere, indem er zur Gerbung Rhodanaluminium in Verwendung bringt.

Rhodanaluminium kommt in conc. Lösung in den Handel und wird von Liesegang mit den fünffachen Vol. Wasser verdünnt und darin Copien auf Aristopapier ohne vorhergehendes Waschen gegerbt, dann erst gewaschen und vergoldet. Rhodanaluminium ist stark sauer und zersetzt Fixierbäder.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$, wird hergestellt durch Erhitzen von Aluminium im Salzsäurestrome. Es ist sublimierbar und bildet dichte

Digitized by Google

blättrige Krystallmassen, welche sich mit der Luftfeuchtigkeit in Thonerde und Salzsäuregas zersetzen. Es krystallisiert mit $6H_2O$. Beim Erwärmen zerfällt es in Salzsäure, Wasser und Thonerde. Das wasserfreie Salz ist sehr reactionsfähig und verbindet sich mit Alkalichloriden, Ammoniak, Schwefeldioxyd etc. In Tonbädern für Aristopapier soll es vortheilhaft verwendet werden können, z. B. 2 Th. Aluminiumchlorid, $8^1/_2$ Th. Natriumbicarbonat, 580 Th. Wasser und 24 Th. Chlorgold 1 : 15 (Clemmons 1892). Dr. Stolze hatte Chloraluminium zum Tonfixierbad zugesetzt (1894), wodurch die Bilder sehr widerstandsfähig werden; jedoch bewirkt das stark saure Salz Schwefelabscheidung. — Platinbad nach Valenta: Wasser 1000 Th., 30—50 Th. Kaliumplatinchlorürlösung 1 : 10 und 20 Th. Aluminiumchlorid.

Aluminiumbromid $AlBr_3$, Aluminiumjodid AlJ_3 wird erhalten durch Digerieren einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumspänen und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs. Es wurde zur Jodierung von Collodien empfohlen. — Aluminiumfluorid $AlFl_3$ findet Verwendung zur Fixierung von Beizfarbstoffen. Im verdünnten Zustande lässt es sich gut aufbewahren; im conc. aber zersetzt es sich rasch. Mit überschüssiger Flussäure gibt die Thonerde Aluminium-Fluorwasserstoffsäure H_3AlFl_6, deren Natriumsalz Na_3AlFl_6 als Kryolith in Grönland vorkommt und zur Darstellung von Soda und reiner Thonerde dient.

Aluminiumphosphat $AlPO_4 + 4H_2O$ (Gibbsit), Türkis ist ein basisches Aluminiumphosphat. — Boraluminium, AlB_2 kupferroth; — Boraluminiumbronze ist fester als Stahlbronze aus Aluminium und Kupfer allein. Aluminumcarbid Al_4C_3 wird zur Bereitung von Methan verwendet. Aluminiumsilicate entstehen bei Verwitterung des Feldspates und bilden den Thon, Kaolin, Mergel. Feldspat besteht aus kieselsaurem Kalium-Aluminium. Topas besteht aus Fluoraluminium und Aluminiumsilicat.

Ultramarin oder Lasurstein wird als eine der schönsten org. Farbstoffe im Großen fabriciert. Wird Kaolin mit Soda, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt, so bildet sich zuerst grüner Ultramarin, welcher gewaschen, mit Schwefel gemengt und bei Luftzutritt gelinde erhitzt, in den blauen Ultramarin übergeht. Er findet sich natürlich als Lapis lazuli. Violettes und rothes Ultramarin wird durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff und Luft über erhitztes Ultramarin (100—150°) erhalten. Die Ultramarine sind im Licht-, Stein- und Buchdruck als Druckfarben verwendbar.

Analytische R.: Kalilauge fällt das Hydrat, welches sich im Überschusse des KOH löst; durch Chloraluminium wird es daraus wieder gefällt; Ammoniak fällt ebenfalls das Hydrat und ohne es zu lösen. Phosphorsaures Natrium fällt Aluminiumphosphat, löslich in Kalilauge. Schwefelammonium fällt Hydrat.

Gallium ist 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte spectral-analytisch entdeckt worden. Es bildet ein bläulichweißes, hartes Metall. Galliumsulfat $Ga_2(SO_4)_3$ bildet einen Ammoniakalaun.

Indium wurde 1863 in einer Zinkblende spectralanalytisch entdeckt Es zeigt ein dem Aluminium und Gallium analoges Verhalten. Es ist silberweiß, weich und zähe. Indiumsulfat $In_2(SO_4)_3$ gibt einen Alaun.

Thallium

ist ziemlich verbreitet. Es ist äußerlich dem Blei sehr ähnlich, hat aber an der frischen Schnittfläche eine mehr silberweiße Farbe. Es zeigt im Spectrum eine einzige, hellgrüne Linie von großer Intensität. Thalliumoxydul Tl_2O;

Digitized by Google

Thalliumsesquioxyd Tl_2O_3 etc. Thallosilicat kann die Stelle von Alkalisilicaten im Glase vertreten. Ein aus Thalliumcarbonat, Mennige und Quarzsand hergestelltes Flintgas ist leicht schmelzbar, härter, schwerer und von höherem Brechungsindex als das gewöhnliche Flintglas: Thalliumglas.

Thalliumchlorid $TlCl_3$ ist nach Lamy nicht lichtempfindlich.[1]) Nach Nicklés bildet es aber mit Chloriden Doppelsalze, die sich am Lichte unter Bildung von Thalliumoxyd leicht zersetzen. Thalliumchlorid mit Äther gibt mit Salmiak nach einiger Zeit farblose Tafeln, welche im Sonnenlichte gelb und stellenweise roth werden; es entsteht dabei Oxydhydrat. Das Thalliumchlorür TlCl, welches sich als weißer, käsiger Niederschlag aus einer nicht zu verdünnten Lösung eines Thalliumsalzes bei Zusatz von Salzsäure ausscheidet, wird am Lichte violett.[2])

Das Thalliumjodid TlJ_3 wird an der Luft und am Lichte gelb, indem es Jod verliert; es behält dabei seine Krystallform.

Thalliumjodür TlJ, heiß gefällt, in der Flüssigkeit suspendiert, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, nimmt eine grüne Farbe an. Durch Jodkalium oder Jod und Wasser wird es wieder gelb; die Grünfärbung war also mit Jodverlust verbunden. Liesegang fand das Thalliumjodür als das lichtempfindlichste der Thalliumsalze; die durch Doppelzersetzung auf geleimtem Papier erzeugte, rothgelbe Verbindung wurde schon nach einer halben Stunde im zerstreuten Tageslicht dunkelbraun.

Das Thalliumbromid $TlBr_3$ zersetzt sich im Collodion vertheilt und auf Papier gebracht schon im Dunkeln unter Lilafärbung. Licht befördert diese Zersetzung (Liesegang).

Krystallisiertes Thalliumfluorür TlFl ist lichtbeständig; durch Schmelzen von ihrem Wassergehalte befreit, nimmt es im Lichte violette Färbung an.

Eine Nebenreihe von Erdmetallen, welche dreiwertig sind, aber in ihrem Verhalten mehr an das Bor erinnern, sind das Scandium oder Ekabor 1879, Yttrium, Lanthan, Ytterbium.

An den Kohlenstoff und das Silicium schließt sich eine Reihe vierwertiger Elemente an. Das Titan ist sehr verbreitet, es bildet ein graues, mit großem Glanze verbrennendes Metallpulver. — Titandioxyd TiO_2;

---

[1]) Liesegang, Phot. Arch. 1893, S. 225.
Thalliumdiäthylchlorür bildet in heißem Wasser, im Äther und Alkohol lösliche Krystallschuppen, welche sich ähnlich dem Chlorsilber am Lichte färben. Thalliumäthylalkohol löst sich in Chloroform leicht auf. Die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Thalliumchlorür und einer, das Letztere dunkelroth färbenden Substanz, welche nach Lamy sehr lichtempfindlich ist. Die org. Salze, wie Oxalat, Citrate, Lactate zeigten sich nicht lichtempfindlich.

[2]) Bei dem verwandten Blei beginnt die Lichtempfindlichkeit erst beim Jodid. Bemerkungen über AgCl 1893. L. Arch. S. 22.

Digitized by Google

Metatitansäure $TiO(OH)_2$. — **Zirkon** findet sich in seltenen Mineralien, z. B. Zirkon $ZrSiO_4$; das Zirkonpulver ist selbstentzündlich. Das Zirkondioxyd gibt, im Knallgasgebläse erhitzt, ein blendendweißes Licht (Zirkonlicht); es findet auch für Glühstrümpfe Verwendung.

Cer

kommt nicht sehr häufig, aber in nicht unbeträchtlichen Mengen vor. Cerit enthält 60% Cer. Es ist ein eisengraues, sehr dehnbares Metall, welches an der Luft sehr leicht unter heller Lichterscheinung zu CO_2 verbrennt.

August und Louis Lumière[1]) untersuchten die photochemischen Eigenschaften der Cersalze. Löst man Cerhydroxyduloxyd in Schwefelsäure, resp. Salpetersäure, so erhält man das Sulfat, resp. Nitrat des Ceriums. Mit der wässrigen Lösung dieser Salze wurde mit Gelatine geleimtes Papier getränkt, wobei es sich intensiv gelb färbte. Bei der Belichtung unter einem Diapositiv entfärbte sich das Papier. Mittelst aromatischer Stoffe wurde das Bild entwickelt, es wurden dabei durch Oxydation Farbstoffe gebildet und fixiert und zwar an den Stellen wo das Salz durch das Licht nicht reduciert worden ist; durch Waschen wird das Oxydulsalz entfernt. Die Ceroxydsalze ergaben viel zahlreichere, färbige Reactionen, als Fe-, Co- und Mn-Oxydsalze. In saurer Lösung werden die Abdrücke grau mit Phenol, grün mit Anilinsalzen, blau mit Naphtylamin α, braun mit Amidobenzolsäure, roth mit Parasulfanilsäure, grün mit Orthotoluidensalzen u. s. w. Behandelt man sie mit Ammoniak, so ändert sich diese Farbe, die mit Anilin erhaltene Farbe wird z. B. violett, die mit Naphtylamin erhaltene roth u. s. w. Die mit Ceroxydsalzen präparierten phot. Papiere besitzen wesentlich größere Lichtempfindlichkeit, als die mit Ferri- oder Manganisalzen hergestellten.[2])

Das Cer hat nur um 1·5 Einheiten höheres Atomgewicht als Lanthan. Die Elemente mit dem nächst höheren Atomgewichte sind das Neodym und das Praseodym, welche dem Cer und Lanthan sehr ähnlich sind.

Thor kommt in vielen Mineralien vor; es bildet Krystalle von grauer Farbe; beim Verbrennen bildet sich Thordioxyd Th_2O_2 unter glänzender Lichterscheinung. Das Thornitrat $Th(NO_3)_4 + 6H_2O$ kommt für Beleuchtungszwecke in den Handel. Bei Auers Glühlicht wird ein kegelförmiges Aschenskelett aus Cer- und Thoroxyd durch einen Bunsenbrenner zur Weißglut erhitzt und erzeugt dadurch ein intensives Licht.

Phosphor, Arsen, Antimon sind wie Stickstoff drei- und fünfwertig; Vanadin, Niob, Tantal bilden eine Nebengruppe, welche ebenfalls drei- und fünfwertig auftreten, aber zu den Erdmetallen gehören, da ihre Sesquioxyde dem Aluminiumoxyd sich analog verhalten und sie auch Alaune bilden.

Vanadin

ist ein häufig aber in geringen Mengen vorkommendes Metall. Es wurde 1830 entdeckt und bildet silberglänzende Krystalle. Es begleitet das Pb, Cu, Ni, Co, Ur, Te etc. und findet sich auch in der Rübenmelasse. NH_4VO_3 Ammoniumvanadat; Vanadindichlorid VCl_2 ist apfelgrün, fest und glühbeständig; Trichlorid VCl_3 pfirsichroth und zerfließlich; Tetrachlorid VCl_4 braunroth und flüssig.

Das Vanadium zeigt folgende hauptsächlichste Oxydationsstufen:[3]) Dioxyd V_2O_2 oder VO, Trioxyd V_2O_3, Tetroxyd V_2O_4 oder VO_2, Pentoxyd V_2O_5.

Aus diesen Oxydationsstufen leiten sich nun Säuren und Salze ab, welche wieder in hypovanadsaure, metavanadsaure und vanadsaure Salze eingetheilt werden können.

---

[1]) Phot. Arch. 1893.
[2]) Académie des Sciences, durch Moniteur de la Phot.
[3]) Roscoe, Ann. d. Chem. u. Ph. Supplement-Bd. VI, pag. 94.

Digitized by Google

Die ersteren, die hypovanadinsauren, sind außerordentlich energische Reductionsmittel, sie konnten daher nicht isoliert werden und man kennt sie nur als Lösungen.

Diese reducierenden Eigenschaften haben die Gebrüder Lumière nun zu benützen versucht, und waren imstande, mit solchen Lösungen das latente, photographische Bild zu entwickeln.

L. sind hiebei auf folgende Art vorgegangen: Wenn man die Lösung der Vanadinsäure in einer anderen Säure, z. B. in Schwefelsäure, mit Zink reduciert, wird die zuerst rothe Vanadinlösung allmählich blau, dann grau und zuletzt violett. Es hat also zuerst enthalten Vanadinsulfat (roth), dann ist es in Hypovanadat (blau) und endlich in Hypovanadat (violett) übergegangen. Dieses letztere Stadium ist es nun, dessen Lösung einen kräftigen Entwickler gibt, der selbst in sehr stark saurem Zustande noch wirksam ist.

Abgesehen von der Möglichkeit, diese niedrigen Oxydationsstufen als Entwickler des latenten Bildes verwenden zu können, bieten dieselben noch ein erhöhtes Interesse durch den Umstand, dass sie durch Reduction im Lichte sogar ein photographisches Bild zu geben vermögen.

Die Vanadinsäure oder das Pentoxyd des Vanadiums löst sich in verschiedenen Säuren auf und gibt dann gelbe und rothe Flüssigkeiten, die aber so unbeständig sind, dass die meisten bei Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden werden.

Unter diesen Lösungen der Vanadinsäure sind es vornehmlich die Chloride, die Phosphate und das weinsaure Kalium-Vanadin, welche L. die besten Resultate ergeben haben in Betreff ihrer Empfindlichkeit gegen das Licht.

Sie wurden hergestellt, indem sie Vanadinsäure verwendeten, welche durch Glühen von vanadinsaurem Ammoniak und nachträglicher Behandlung mit Salpetersäure erhalten wurde.

Um das Chlorid herzustellen, behandelt man die Vanadinsäure mit kalter, concentrierter Chlorwasserstoffsäure. Das Salz wird aus der rothen Lösung durch Wasser selbst in kleinen Mengen gefällt; man sollte daher vermeiden eine Verdünnung vorzunehmen, bevor man das Chlorid verwenden will.

L. haben in gewissen Fällen demgemäß die Ausscheidung dadurch vermieden, dass sie zur Verdünnung eine Mischung von Wasser und Alkohol verwendeten.

Wenn man nun mit dieser Flüssigkeit ein Blatt gelatiniertes Papier tränkt und dasselbe im Dunkeln trocknet, so kann man beobachten, dass die Substanz, wenn man sie dem Einflusse der Lichtstrahlen aussetzt, reduciert wird.

Wenn es also unter einem Positiv exponiert wird, erhält man auf einem derartig sensitierten Blatt Papier ein wenig intensives Bild, welches aber gekräftigt und fixiert werden kann, wenn man es mit einem Amide der aromatischen Reihe behandelt; ungefähr auf dieselbe Weise, wie L. sie bei den Mangansalzen beschrieben haben.

Das phosphorsaure Vanadin erhält man, wenn man die Vanadinsäure mit Phosphorsäure auf ungefähr 150° C. erhitzt. Es widersteht besser der Ausscheidung durch Wasser, es ist aber auch weniger empfindlich gegen das Licht als das Chlorid.

Das weinsaure Kalium-Vanadin erhält man sehr leicht, wenn man das Pentoxyd des Vanadins oder die Vanadinsäure mit doppelt weinsaurem Kalium schüttelt. Die gelbe Lösung, welche man auf diese Art auf kaltem Wege erhält, gibt auf damit imprägniertem Gelatinepapier eine Schicht, die sehr lichtempfindlich ist, und die sich, wie es scheint, ohne Zersetzung mehrere Wochen aufbewahren lässt.

Die gefärbten Reactionen, welche man mit den verschiedenen Präparationen erhält, sind nicht zahlreich, und die Bilder, die sie geben, sind schwach. Diese Unvollkommenheiten können aber hauptsächlich der verhältnis-

Digitized by Google

mäßig geringen Oxydationskraft der Vanadinsalze zugeschrieben werden. L. haben zwar versucht andere Reactionen zu finden, welche gestatten würden, die Vanadinsalze zu benützen, um andere durch die Reduction der ersteren zum Entstehen zu bringen, aber ihre Bemühungen waren erfolglos.

Der Preis des Vanadins ist vorläufig schon a priori ein Hindernis für die praktische Verwendbarkeit dieser Substanz, und L. haben das Studium dieser Salze nur zu dem Zwecke vorgenommen, um die Kenntnis der Erscheinungen der Reducierbarkeit von Metallsalzen unter dem Einflusse des Lichtes zu erweitern.[1])

5. Eisengruppe (Fe, Ni, Co — Mn, Cr, Mo, — W, U).

Eisen.

Eisen findet sich nebst Nickel in gediegenem Zustande in Meteorsteinen, ferner in geringen Mengen im Glimmerschiefer und im Cerit. In der Natur findet es sich gebunden als Sauerstoff und Schwefel sehr verbreitet und bildet damit die Eisenerze. Ferner findet sich Eisen in manchen Brunnen- und Mineralwässern (Eisensäuerlinge und Stahlquellen). Der rothe Farbstoff des Blutes, das Hämoglobin, sowie das Chlorophyll der Pflanzen enthalten Eisen.

Das chemisch reine Eisen hat eine fast silberweiße Farbe. Es leitet Wärme und Elektricität schlechter als Kupfer und Silber; es wird vom Magneten angezogen; im elektrischen Flammenbogen gibt es ein sehr linienreiches Spectrum. An trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter oxydiert es; es bildet Rost. Ein Zinn- oder Zinküberzug und ein Anstrich schützt das Eisen vor Oxydation. Glühendes Eisen zersetzt Wasserdampf, indem Wasserstoff frei wird.

Das hüttenmännisch gewonnene Eisen wird eingetheilt: 1. Roh- oder Gusseisen, welches 9—10% theils chemisch, theils mechanisch gebundenen Kohlenstoff nebst 2—5% Silicium und Phosphor enthält. Bei rascher Abkühlung geschmolzenen Gusseisens entsteht das sogenannte weiße Roheisen, welches im Bruche eine grobkörnig krystallinische Structur zeigt und sehr hart und brüchig ist und zur Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl dient. Manganhaltiges (5—20% Gusseisen heißt Spiegeleisen. Beim langsamen Abkühlen entsteht das graue Gusseisen; dieses ist weniger hart und brüchig, schmilzt gegen 1100°. Eisenlegierungen mit mehr als 30% Mangan und 5—7·5% Kohle bilden die Eisenmangane und werden als Zusatz für schmiedbares Eisen benützt. 2. Das Schmiedeeisen enthält 2·3% Kohlenstoff und sonstige Beimengungen, es hat eine hellgraue Farbe, geschmiedetes Eisen besitzt ein feinkörniges, gewalztes, ein strahliges Gefüge. 3. Der Stahl enthält 0·8—1·8% Kohlenstoff; er besitzt feinkörnige Structur.

Das Eisen bildet verschiedene Oxyde, von welchen das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 und das Eisenoxyd Fe_2O_3 beständig sind.

Ferroferrioxyd $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 . FeO$, findet sich als Magneteisenstein in der Natur. Letzterer hat Metallglanz und ist stark magnetisch.

Ferrioxyd Fe_2O_3 wird künstlich beim Glühen der meisten Ferrisalze als amorphes, braunrothes Pulver erhalten (Caput mortuum, Colcothar). Feinstes, pulvriges Eisenoxyd wird als Poliermittel (Rouge) für Metall- und Glasplatten verwendet, außerdem zur Herstellung von

[1]) A. und L. Lumière: „Über die phot. Eigenschaften der Vanadinsalze".

Digitized by Google

Öl- und Wasserfarben (Engelroth) und Druckfarben, zum Färben von Glas und Porzellan.

Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$ bildet bei der Fällung von Eisenvitriollösung mit gekochter Kalilauge einen weißen Niederschlag, der an der Luft durch Oxydation graugrün und schließlich rothbraun wird:

$$FeSO_4 + 2\,KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4.$$

Durch Hypochlorite wird die Oxydation sofort bewirkt.

Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$ bildet sich bei der Fällung von Ferrisalzen mit Kalilauge als ein gelbbrauner Niederschlag:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,KOH = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,K_2SO_4.$$

Mit Ammoniak oder Alkalicarbonaten entsteht ebenfalls Ferrihydrat. Beim Trocknen bildet es eine braune Masse, welche beim Glühen in Eisenoxyd übergeht: $2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$. Frisch gefälltes Ferrihydrat löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von Ferriacetat in ziemlicher Menge auf, welches durch Dialyse als lösliches Ferrihydrat, als blutrothe, klare Flüssigkeit im Dialysator zurückbleibt. Nicht vollkommen trockenes Ferrihydrat löst sich in Oxalsäure leicht auf und gibt damit das für die Platinotypie wichtige Ferrioxalat; frisch gefälltes Ferrihydrat ist ein vorzügliches Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. Ferrihydrat (Rost) gibt einen Theil seines Sauerstoffes sehr leicht an org. Körper, z. B. an die Cellulose des Holzes und des Flachses ab und reduciert sich zu Oxydul, welches der feuchten Luft wieder Sauerstoff entzieht, wodurch ein constanter Oxydationsprocess der org. Substanz stattfindet. Dieser Process weist darauf hin, wie wichtig es bei der Papierfabrication für phot. Zwecke ist, jede Spur Eisen von dem Fabrikat ferne zu halten.

Das Eisen tritt auch sechswertig auf und bildet eine sehr unbeständige Eisensäure H_2FeO_4, welche dunkelrothe Salze bildet, z. B. K_2FeO_4 eisensaures Kalium, bildet sich beim Glühen von Eisen mit Kaliumnitrat. Durch $BaCl_2$ wird aus dessen Lösung unlösliches und ziemlich beständiges, rothes eisensaures Baryum $BaFeO_4$ abgeschieden.

Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$ erhält man durch Zersetzung von Eisenvitriol mit einer Baryumnitratlösung:

$$FeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_4 + Fe(NO_3)_2.$$

Ferronitrat ist im Wasser leicht löslich, verwandelt sich aber leicht in basisches Ferrinitrat. Es findet in der Ferrotypie bei der Entwicklung behufs Erlangung weißer Silberniederschläge Verwendung. Beim Abdampfen bildet sich Ferrinitrat.

Ein solcher Entwickler ist wie folgt zusammengesetzt: Wasser 100 cm^3, Eisenvitriol 2·5 g, Essigsäure 2, Alkohol 3 cm^3, Kalisalpeter 1 g und 5 Tropfen Salpetersäure, Silbernitratlösung (1 : 10) 1 cm^3 (Monkhoven).

Digitized by Google

Löst man Eisen in kalter, verdünnter Salpetersäure, so geht folgende Reaction vor sich:

$$8\,Fe + 20\,HNO_3 = 8\,Fe(NO_3)_2 + 2\,NH_4NO_3 + 6\,H_2O.$$

Ferrosulfid FeS erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel; es dient zur Darstellung des Schwefelwasserstoffes:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Durch Schwefelalkalien wird aus den Ferrosalzen FeS als schwarzer Niederschlag gefällt, der sich im feuchten Zustande an der Luft zu $FeSO_4$ oxydiert; auch aus Oxydsalzen wird Schwefeleisen gefällt, wobei selbe zuerst reduciert werden.

$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,FeS + 6\,NH_4Cl + S.$$

Beim Glühen von Ferrosulfid mit Schwefel bildet sich Ferrisulfid. — Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 (Schwefelkies) bildet messinggelbe Würfel, in der Natur sehr verbreitet.

Ferrosulfat $FeSO_4$, Eisenvitriol krystallisiert mit $7\,H_2O$ und bildet hellgrüne Krystalle. 100 Th. H_2O lösen bei 15° 70 Th. Eisenvitriol (1 : 1·43). In trockener Luft verwittern die Krystalle, an feuchter Luft bedecken sie sich mit einer braunen Schichte von basischem Ferrisulfat. Eisenvitriol oxydiert sich im rothen Lichte stärker (1·2—1·6), dagegen im violetten Lichte weniger stark (0·1—0·6) als im Dunkeln (1), Ferrohydrat und Manganohydrat verhalten sich ähnlich.

Reines Eisensulfat erhält man durch Auflösen von reinen Eisenfeilspänen in möglichst verdünnter Schwefelsäure, durch Kochen der Lösung mit einem Überschuss des Eisens und Filtrieren der siedend heißen Lösung. Die sich abscheidenden Krystalle werden zuerst mit Wasser, dann mit starkem Alkohol gewaschen und möglichst schnell bei etwa 30° C. getrocknet. Bei 100° C. verlieren die Krystalle $6\,H_2O$ und zerfallen in ein weißes Pulver; beim Glühen zersetzt sich das Ferrosulfat:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Oxydhaltiger Eisenvitriol löst sich nur bei Gegenwart einer freien Säure klar auf. Mit K_2SO_4, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ bildet Ferrosulfat Doppelsalze, die viel beständiger sind, als der Eisenvitriol.

Das schwefelsaure Eisenoxydulammon $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$ wird daher häufig statt des $FeSO_4$ zum Entwickler im nassen Collodionverfahren verwendet; wenn man gleichwertige Entwickler verwenden will, so nehme man statt $5\,g$ $FeSO_4$ je $7\,g$ des Ammondoppelsalzes oder auch $7\,g$ des Natrondoppelsalzes, welches ebenfalls mit Erfolg Verwendung fand. Im Collodionverfahren enthalten 100 Th. Entwickler $2^1/_2$—6 Th. $FeSO_4$; verdünnter Entwickler gibt Contraste bei feinem Korn, conc. Entwickler eignen sich besonders für kurze Expositionen.

Zum Oxalat-Entwickler löst man in 300 Th. Wasser 100 Th. $FeSO_4$ unter Zusatz von 6 Tropfen H_2SO_4, um in der Lösung die Bildung basischer Oxyde zu vermeiden. In gut verkorkten, vollen Flaschen hält sich die Lösung lange in gutem Zustande; im Gebrauche jedoch ändert sie schon nach 2 Tagen die Farbe und wird gelbgrün infolge der Bildung des Ferrisulfates, schließlich

Digitized by Google

scheiden sich am Boden und an den Wänden der Flasche gelbe, basische Salze ab, die nur durch Säuren entfernt werden können.

Alter Eisenvitriol wird sich im Wasser unvollständig lösen, indem sich basische Sulfate abscheiden. Gibt man Schwefelsäure vor dem Filtrieren zu der trüben Eisenvitriollösung, so erhält man wohl eine mehr weniger klare Lösung, welche aber Oxydsalze enthält; nach dem Filtrieren zugesetzt, vermeidet die Schwefelsäure die Bildung basischer Oxyde.

Lässt man eine Eisenvitriollösung an der Luft stehen, so findet eine theilweise Oxydation zu Ferrisulfat statt, welches zum Theil gelöst bleibt und die Lösung gelb färbt, zum Theil aber als basisches Salz als gelber Niederschlag an den Flaschenwänden abgeschieden wird. Derart veränderte Lösungen, welche also schon eine theilweise Oxydation erlitten haben, werden nicht mehr in selbem Grade reducierend wie frisch angesetzte Entwicklersubstanzen wirken.

Die Reductionskraft der Ferrosulfate findet zur Fällung von Gold aus alten (rhodan- und fixiersalzfreien) Goldbädern nach vorhergehender Neutralisation des Bades Verwendung. Bei Gegenwart von Kalk oder anderen basischen Stoffen geht Eisenvitriol in Eisenhydroxydul über, welches noch viel stärkere Reductionskraft besitzt.

Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu einer erhitzten und mit H_2SO_4 versetzten Lösung von $FeSO_4$. Die gelbbraune Lösung gibt beim Concentrieren eine sirupdicke Flüssigkeit. Die Gegenwart dieses Salzes in der Eisenvitriollösung bei Entwicklern wirkt stark verzögernd und veranlasst glasige Schatten.

Ferrisulfat bildet ein weißliches Pulver, welches sich im Wasser mit rothgelber Farbe löst; es ist zerfließlich. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheiden eines basischen Salzes. — Basische Ferrisulfate scheiden sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab.

Eine Doppelverbindung des Ferrisulfats mit Kaliumsulfat bildet den Eisenalaun oder Ferrikaliumsulfat $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$ oder $FeK(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dieses Salz bildet hellviolette Octaëder und löst sich in etwa 5 Th. kalten Wassers. Das Moleculargewicht beträgt 1006. Das Ferriammoniumsulfat $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ hat das Moleculargewicht 964. Die Eisenalaune dienen als Ausgangspunkte zur Herstellung der Eisenoxalate; die Lösungen derselben werden mit Soda gefällt; der erhaltene Niederschlag löst sich in Oxalsäure leicht auf, wobei Ferrioxalat entsteht.

Ferrochlorid $FeCl_2 + 4H_2O$ bildet grüne, zerfließliche Krystalle. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Eisen in Salzsäure oder durch Elektrolyse in einem elektrolytischen Bade, wenn in der Lösung von Ammoniumchlorid als Anode und Kathode eine Eisenplatte geschaltet wird und der elektrische Strom das Bad passiert. Eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür benöthigt man als elektrolytisches Bad für die Verstählung einer Kupferplatte. Eisenchlorür bildet sich beim Ätzen der Metalle mit Eisenchlorid. Die Lösung von $FeCl_3$ absorbiert NO und enthält dann die Verbindung $FeCl_2NO$. 600 cm^3 Wasser, 15 g Eisenchlorür, 15 g Citronensäure auf Papier gestrichen, verändert sich im Lichte derart, dass nur an den be-

Digitized by Google

lichteten Stellen irgend ein Farbstoff (Tusche), der in Gelatinelösung vertheilt ist, angenommen wird. Es entsteht ein gefärbtes, positives Bild.

Ferrichlorid $FeCl_3$ erhält man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür und im wasserfreien Zustande, wenn man Chlorgas über glühendes Eisen leitet. Es bildet ein braunrothes, leicht zerfließliches Salz, im wasserfreien Zustande metallglänzende, schwarze oder grünlich schillernde Blättchen. Eisenchlorid ist im Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Wenn man eine eisenchlorürhaltige Ferrichloridlösung längere Zeit in geschlossenen Gläsern dem Lichte aussetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von der Zusammensetzung eines Oxychlorids $FeCl_3 . 6\,Fe_2O_3 + 9\,H_2O$ ab. Reine Ferrichloridlösung bleibt unverändert (v. Soden 1895). Eisenchlorid bildet ein gutes Ätzmittel für Kupfer, Messing, Eisen und Zink; man kann vorhandene, freie Säure nach Weißenberger durch frisch gefälltes Eisenoxydhydrat neutralisieren. Es darf jedoch dabei nicht vergessen werden, dass Eisenchlorid ziemlich viel Ferrihydrat zu lösen vermag. Manche Vorschriften für Heliogravure verlangen sogar einen Zusatz von Salzsäure, während nach anderen Angaben die freie Säure Fehlererscheinungen hervorrufen soll. Im Kupferemailprocess erwies sich ein geringer Gehalt an Salzsäure als unschädlich. In letzterem Falle sind Bäder mit 36—38° Bé, für Messing mit 38—40° Bé in Verwendung. Der Process der Ätzung geht nach folgenden, chemischen Gleichungen vor sich:

$$Fe + 2\,FeCl_3 = 3\,FeCl_2$$
$$Zn + 2\,FeCl_3 = ZnCl_2 + 2\,FeCl_2$$
$$Cu + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + CuCl_2.$$

In jedem Falle entsteht $FeCl_2$, welches oft noch weiter reduciert wird und einen schlammigen Niederschlag auf dem zu ätzenden Metall gibt, der mit einem Pinsel abgewischt wird. Bei der Ätzung mit Eisenchlorid tritt keine Gasentwicklung ein, daher auch die Ätzung große Schärfe erhält.

Für Heliogravure[1]) wird die Eisenchloridlösung[2]) concentriert angesetzt und dann 4 Bäder abgestimmt, und zwar zu 40° B., zu 38°, zu 35° und zu 31° oder spec. Gewicht 1·42, 1·38, 1·33, 1·29.

Die **Heliogravure** oder phot. Ätzung auf Kupfer ergibt Tiefdruckplatten, welche auf der Kupferdruckpresse gedruckt werden. (S. 41.) Über die technische Ausführung machte R. Maschek, Vorstand der heliogr. Abtheilung am k. k. militärgeogr. Institute in Wien, ausführliche Mittheilungen.[3])

Eine hochpolierte Kupferplatte wird in einem $2^1/_2\,m$ hohen Staubkasten mit Asphaltstaub bedeckt und selber hierauf durch Erwärmung der Platte angeschmolzen, so dass sich die lose übereinanderliegenden Asphalttheilchen zu

[1]) Kiewning, Deutsche Photographen-Zeitung, 1888, S. 313. — Eder's Jahrbuch, 1889, S. 454.

[2]) 10 *kg* Eisenchlorid werden in destilliertem Wasser vollkommen gelöst und die Lösung derart verdünnt, dass 1 Liter $1^1/_2$ *kg* schwer ist.

[3]) Phot. Corresp. 1890, S. 245.

Digitized by Google

größeren Klümpchen vereinigen und eine Kornbildung geben, welche der Ätzung widersteht. — Braun'sches Diapositivpapier wird mit Kaliumdichromat, Ammoniak und Wasser lichtempfindlich gemacht, mittelst Ventilator getrocknet und copiert.[1]) Die Positivcopie wird auf Glas übertragen, in warmem Wasser entwickelt und nach reicher Douche von kaltem Wasser 4—5 Minuten lang in ein Spiritusbad gebracht, dann getrocknet. — In ähnlicher Weise wird das auf die Kupferplatte zu übertragende Negativbild hergestellt (Papier der Autotype-Company in London). Die Negativcopie wird auf die gestaubte Platte aufgequetscht, in warmem Wasser das Papier mit der löslich gebliebenen Gelatine abgehoben und die Platte ins Spiritusbad gebracht und getrocknet. Will man nun die Ätzung vornehmen, so streicht man die Platte an den Rändern der Oberfläche und die Rückseite mit flüssigem Asphalt an. In 4 Tassen befindet sich die Ätzflüssigkeit, in der 5. Tasse reines Wasser. In allen Tassen befindet sich nur soviel Eisenlösung, dass das Bild durch die Lösung noch deutlich sichtbar ist. Im stärksten, 4° B. zeigenden Eisenchloridbade ätzen die Tiefen zuerst durch, was man daran erkennt, dass dieselben, während sie sonst als klarste Stellen das Kupfer durch das Pigmentnegativ am leichtesten durchschimmern lassen, sich zuerst schwärzen. Bei einem Porträt sind der Stern in der Pupille eines braunen Auges und der tiefste Schatten im Haare, bei einer Landschaft die tiefsten Stellen in dem Schatten der Blätter die Merkmale, woran man die Vollendung der ersten Ätzung erkennt. Im zweiten Ätzbade sollen die nach den tiefsten Schatten kommenden, höheren Schattenpartien, im dritten Ätzbad die Mitteltöne, im vierten die höchsten Lichter geätzt werden; hierauf wird die Platte mit einer kleinen Quantität Flüssigkeit aus dem 4. Bad in die 5. Tasse gebracht, woselbst sich das Bild vollätzt. Nach sorgfältiger Waschung unter continuierlichem Wasserstrahle bringt man die Platte heraus und entfernt mit weichen Lappen die Gelatine und beseitigt den Asphaltstaub mit Benzol. Das während der Ätzung entstehende Kupferchlorür wird mit einer Mischung von Spiritus, Ammoniak und feinst gepulverter Kreide entfernt. Nun wird von der Platte, nachdem man sie mit Druckfarbe eingeschwärzt hat, ein Probedruck gemacht, welcher von einem sehr geübten Drucker vorzunehmen ist. Der Probedruck ist maßgebend für die Retouche. Für den Druck der Auflage wird die Platte verstählt, indem man sie mit der Kathode eines Eisenbades verbindet und ihr durch Einwirkung des galvanischen Stromes einen feinen Eisenüberzug gibt, worauf etwa 2000 Abdrücke gemacht werden können, worauf zumeist eine neue Verstählung nothwendig wird.

Auch für Steinheliogravure nach Eckstein hat sich Eisenchlorid gut bewährt und geht die Ätzung ganz lothrecht vor sich, so dass kein „Unterfressen" eintritt.

Eisenchlorid hat eine ähnliche Wirkung auf Gelatine wie Alaun. Gelatine wird durch Eisenchlorid und auch durch andere Eisenoxydsalze gegerbt. Wird eine derartig unlöslich gemachte Gelatine belichtet, so wird das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reduciert, welches keine gerbende Wirkung auf die Gelatine äußert, so dass die belichteten Theile nun in warmem Wasser löslich werden. Die Wirkung des Lichtes ist hier entgegengesetzt der Wirkung auf Chromatgelatine. Durch Auflösen der belichteten Gelatinetheile erhält man ein Relief, welches abgeformt und zu einer druckbaren Platte umgewandelt werden kann. Exponiert man unter einem Negativ, so ist das durch Behandlung mit heißem Wasser entstandene Relief für eine Hochplatte geeignet und umgekehrt, die unter einem Positiv belichtete Schichte gibt eine Platte für Tiefdruck. Ebenso lässt sich

[1]) Siehe Chromatphotographie.

Digitized by Google

ein derartiges Relief, wenn die Unterlage eine Metallplatte war, als Deckgrund gegen solche ätzende Salze benützen, welche die Metalle ohne Gasentwicklung auflösen.

Eine ätherische Eisenchloridlösung entfärbt sich im Lichte, es entsteht $FeCl_2$, während das freiwerdende Chlor vom Äther absorbiert wird.

Mit Eisenchlorid getränktes Papier entfärbt sich im Lichte in 15—20 Minuten. Noch lichtempfindlicher sind die org. Oxydsalze des Eisens, z. B. weinsteinsaures Eisen, citronensaures Eisenammon, oxalsaures Eisen.

Die schwach sichtbaren Bilder können auf verschiedene Weise durch Hervorrufung oder Entwicklung sichtbar gemacht werden. Man kann entweder das Oxydulbild ($FeCl_2$) oder auch das unveränderte Oxydbild entwickeln, wobei dunkelgefärbte Niederschläge entstehen.

Eisenbromür $FeBr_2$ bildet sich durch Einwirkung von Bromdampf auf Eisen bei höherer Temperatur, da Eisenbromid $FeBr_3$ nur bei niederer Temperatur unzersetzt bleibt. Eisenbromür ist sehr hygroskopisch. Das käufliche Bromeisen ist ein zerfließliches Gemisch von Ferro- und Ferribromid.

Eisenjodür erhält man in Lösung, wenn man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergießt. Durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhält man Ferrijodid FeJ_3.

Ferrophosphat $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$; Ferriphosphat $FePO_4$ entstehen durch Fällung der löslichen Ferro- resp. Ferrisalze mit Natriumphosphat; ersteres als weißer, letzteres als gelblichweißer Niederschlag. Basisch phosphorsaure Ferrisalze sind in Mineralien und Eisenerzen enthalten.

Ferrocarbonat $FeCO_3$ entsteht aus Ferrosulfatlösungen durch Fällung mit Soda, als weißer, flockiger Niederschlag, der an der Luft in Ferrihydrat übergeht.

Eisenrhodanid wird in wässriger, alkoholischer und ätherischer Lösung durch blaugrünes Licht entfärbt; es röthet sich im Dunkeln bei Luftzutritt wieder.

Analytische Reactionen: Wichtig ist das Verhalten der Ferro- und Ferrisalze gegen Kalilauge und gegen Ferri- und Ferrocyankalium. Rhodankalium erzeugt in Ferrisalzlösungen eine intensiv blutrothe Färbung: $FeCl_3 + 3KCNS = 3KCl + Fe(CNS)_3$.

Cyanverbindungen des Eisens.

Hieher gehören eine große Reihe von Verbindungen, welche in den photographischen Verfahren theils zur Erzeugung von Bildern, theils bei Abschwächungs- und Verstärkungsprocessen etc. Verwendung finden.

Ferrocyanid $Fe(CN)_2$. Versetzt man die wässrige Lösung von Eisenvitriol mit Cyankalium, so erhält man einen braunen Niederschlag von Ferrocyanid $Fe(CN)_2$, welcher außerdem auch Kaliumcyanid enthält.

Der Niederschlag ist in einem Überschusse von Cyankalium löslich, wobei sich ein Doppelcyanid $Fe(CN)_2\,4KCN$ bildet, welches auch durch die Formel $Fe(CN)_6K_4$ ausgedrückt werden kann; diese Verbindung ist das Ferrocyankalium. Die Gruppe $Fe(CN)_2 = FeCy_2$ wird Ferrocyan genannt.

Digitized by Google

Ferrocyankalium $K_4(CN)_6Fe_4$. Dieses Salz wird gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz oder auch unrichtig blausaures Kali genannt. Es wurde früher im Großen durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger, thierischer Substanzen, wie Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle etc. mit Pottasche und Eisen dargestellt. Jetzt wird es aus der Gasreinigungsmasse dargestellt. Es krystallisiert mit 3 Molecülen Wasser in großen, gelben, meist trüben, an reiner Luft unveränderlichen Prismen, die sich in 4 Theilen Wasser lösen. Die Lösung ist nicht giftig, sie wird durch Alkohol gefällt. Ferrocyankalium auf Papier ist wenig lichtempfindlich; es wird im Lichte sehr langsam blau. Aus der Lösung scheidet sich im Lichte allmählich Berlinerblau ab, beim Kochen derselben entweicht etwas Ammoniak und es entsteht alkalische Reaction. Im Pyro-Soda-Entwickler[1]) wirkt Ferrocyankalium beschleunigend, ebenso im Hydrochinon-Entwickler.[2])

Bei 100° verlieren die Krystalle alles Wasser und zerfallen in ein weißes Pulver. Bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut zersetzt sich das Ferrocyankalium unter Bildung von Cyankalium in Stickstoff und Kohlenstoffeisen (FeC_2). Das Salz des Handels enthält manchmal größere Mengen von Kaliumsulfat. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, gibt das Salz Blausäure ab, mit concentrierter jedoch zersetzt es sich nach folgender Gleichung:

$$K_4(CN)_6Fe_4 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Concentrierte Salzsäure scheidet aus der Blutlaugensalzlösung **Ferrocyanwasserstoffsäure** $Fe(CN)_6H_4$ als weißen, an der Luft blau werdenden Niederschlag ab. Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind im Wasser leicht löslich, die der schweren Metalle sind unlöslich. Letztere sind mitunter lebhaft gefärbt; man erhält sie durch doppelte Umsetzung, z. B. Kupfervitriol erzeugt in der Blutlaugensalzlösung einen schönen, rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid $Fe(CN)_6Cu_2$:

$$Fe(CN)_6K_4 + 2CuSO_4 = Fe(CN)_6Cu_2 + 2K_2SO_4.$$

Ferrocyanuran oder **Uranferrocyanid** bildet einen braunen Niederschlag.

Gießt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine Eisenchloridlösung, so entsteht ein unlöslicher, blauer Niederschlag von **Ferriferrocyanid** nebst etwas löslichem Berlinerblau oder **Ferrikaliumferrocyanid** $K_2Fe_2(Cy_6Fe)_2$.

$$3FeCy_6K_4 + 2FeCl_6 = (FeCy_6)_3(Fe_2)_2 + 12KCl.$$

Dieser Niederschlag, welcher das sogenannte unlösliche Berlinerblau darstellt, ist demnach ein Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Beim Pellet-Druck besteht das Bild aus Berlinerblau; durch Kalilauge kann es zerstört werden, indem wieder Ferrocyankalium nebst Ferrihydrat entsteht:

$$(FeCy_6)_3(Fe_2)_2 + 12KOH = 3FeCy_6K_4 + 2Fe(OH)_6.$$

Das Bild wird durch Kalilauge seine blaue Farbe verlieren und nur schwach braun sichtbar sein; durch Salzsäure wird auch

---

[1]) A. Lainer: Pyro-Soda-Entwickler mit gelbem Blutlaugensalz. (Phot. Corr. 1888.)

[2]) A. Lainer: Rapid-Hydrochinon-Entwickler. 1891.

Digitized by Google

das braune Ferrihydroxyd gelöst. Berlinerblau löst sich im Ammoniumtartrat mit violetter und in einer Oxalsäurelösung mit blauer Farbe.

Gießt man Eisenchlorid in eine überschüssige Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so entsteht das lösliche Berlinerblau oder Ferrikaliumferrocyanid $(FeCy_6)_2K_2Fe_2$; durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid wird unlösliches Berlinerblau gefällt.

Eisenoxydulsalze geben weiße, an der Luft sich rasch bläuende Niederschläge von Ferrokaliumferrocyanid $FeCy_6K_2Fe$ oder Ferroferrocyanid $FeCy_6Fe_2$.

Silbernitrat fällt weißes Ferrocyansilber $FeCy_6Ag_4$, welches in Salpetersäure und auch im Ammoniak unlöslich, im Cyankalium und Fixiernatronbad löslich ist.

Essigsaures Blei gibt mit Ferrocyankalium weißes Ferrocyanblei $FeCy_6Pb_2$, welches im Fixiernatronbad löslich ist; durch Cyankalium wird es in Cyanblei umgewandelt, durch chromsaures Kalium in Bleichromat.

2 Th. Salpetersäure geben bei der Einwirkung auf 1 Th. gelbes Blutlaugensalz eine kaffeebraune Lösung, welche Nitroprussidkalium enthält, gleichzeitig entwickelt sich neben Stickstoff und Blausäure auch Kohlendioxyd, Cyanyas und wahrscheinlich auch Cyansäure.

Nitroprussidnatrium $Na_4(CN)_{10}(NO)_2Fe_2 + 4H_2O$, krystallisiert in schönen, rothen Prismen, die im Wasser leicht löslich sind. Im Sonnenlicht zersetzt es sich in Stickoxyd und Berlinerblau. Es dient als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, deren Lösungen durch Nitroprussidnatrium purpurviolett gefärbt werden; da freier Schwefelwasserstoff diese Reaction nicht gibt, so kann sie somit auch zur Nachweisung kleiner Mengen von Alkalien oder alkalischen Erden in einer Lösung dienen, indem man etwas Schwefelwasserstoffwasser und dann das Natriumnitroprussidnatrium zusetzt.

Ferricyanid $Fe_2(CN)_6$ entsteht durch Fällung von Eisenchlorid mit Cyankalium; im Überschuss des letzteren entsteht ein Doppelcyanid $Fe_2(CN)_6 6KCN$ oder $Fe_2(CN)_{12}K_6$ das Ferricyankalium.

Ferricyankalium $Fe_2Cy_{12}K_6$ ist unter dem Namen rothes Blutlaugensalz bekannt und entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz:

$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KCl.$$

Es krystallisiert in großen, dunkelrothen Prismen. Das Pulver des Salzes ist goldgelb. Die Krystalle sind wasserfrei. 100 Th. Wasser lösen bei 15·6° C. 40·8 Th.; im Weingeist ist es nicht ganz unlöslich. Durch Reductionsmittel wird es in das Ferrosalz übergeführt:

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + H_2 + 2KOH = 2FeCy_6K_4 + 2H_2O.$$

Concentrierte Salzsäure fällt aus der Lösung des Ferricyankaliums **Ferricyanwasserstoffsäure** $Fe_2Cy_{12}H_6$, die sich leicht zersetzt.

Eine wässrige Lösung von Ferricyankalium zersetzt sich im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages von Berlinerblau,

Digitized by Google

Ferrocyankalium und freier Blausäure.[1]) Gemische von Ferricyankalium mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Gelöstes Ferricyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferricyanammonium; mit Eisenchlorid gemischt ist es auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ferricyankalium, so wird dasselbe, unter einem Negativ $^1/_2$—1 Stunde in der Sonne belichtet, eine schöne Copie zeigen, welche man mittelst Wasser fixieren kann; Zusatz von etwas Natriumsulfat im Waschwasser befestigt das Berlinerblau auf der Faser. Die Intensität der Lichtwirkung wird durch Zusatz eines Eisenoxydsalzes erhöht; man verwendet beim Cyanotyp-Process häufig das citronensaure Eisenoxydammoniak. Die erhaltenen Copien werden gewaschen; das reducierte Eisenoxydsalz bildet mit dem rothen Blutlaugensalz das sogenannte Turnbull's Blau oder Ferroferricyanid:

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + 3FeCl_2 = Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 6KCl.$$

Durch Einwirkung von Kalilauge wird es wieder in Ferricyankalium und Ferrohydrat zerlegt:

$$Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 6KOH = Fe_2Cy_{12}K_6 + 3Fe(OH)_2.$$

Turnbull's Blau erhält man auch, wenn man das lösliche Berlinerblau mit einem Ferrosalz fällt (Skraup) und es scheint, dass beide Verbindungen identisch sind. Werden Cyanotypien mit verdünnter Kalilauge behandelt, so wird das Bild gelbbraun von ausgeschiedenem Hydrat; bei weiterer Einwirkung von Gallussäure (4:100) erhält man das Bild infolge von Tintenbildung schwarz.

Eisenoxydsalze bewirken in der rothen Blutlaugensalzlösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunklere Färbung; wahrscheinlich entsteht lösliches Ferriferricyanid $Fe_2Cy_{12}Fe_2$.

Silbernitrat fällt aus Ferricyankalium pomeranzengelbes Ferricyansilber $Fe_2Cy_{12}Ag_6$, welches in Salpetersäure unlöslich, im Ammoniak und Cyankalium löslich ist

Kupfervitriol gibt grüngelbes Kupferferricyanid $Fe_2Cy_{12}Cu_3$.

Die Ferricyanide der meisten schweren Metalle sind Niederschläge von gelber, grünlicher, brauner oder rothbrauner Farbe; das Zinnsalz ist weiß.

Rothes Blutlaugensalz wirkt auf das Silber eines Negatives unter Bildung von Ferrocyansilber und Ferrocyankalium:

$$Ag_4 + 2Fe_2Cy_{12}K_6 = 3FeCy_6K_4 + FeCy_6Ag_4.$$

Dieser Process kann zur Abschwächung und auch zur Verstärkung von Matrizen Verwendung finden.

Gibt man in ein Fixierbad einige Tropfen einer Ferricyankaliumlösung und legt ein Negativ in das Bad, so wird es allmählich

---

[1]) Dr. J. M. Eder: Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes. Sitzungsbericht d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, II. Abtheil., 1885, Juli-Heft.

Digitized by Google

dünner, indem das sich bildende Ferrocyansilber sofort durch Fixiernatron gelöst wird.

Farmer'sche Blutlaugensalzabschwächer: *a*) 100 *g* Fixiersalz, 500 Wasser; *b*) 10 *g* rothes Blutlaugensalz, 50 cm^3 Wasser. Vor dem Gebrauche mischt man 100 cm^3 *a*) mit 5 cm^3. *b*) Trockene Platten legt man vor dem Abschwächen längere Zeit in Wasser. Starker Abschwächer macht die Negative härter, weil die Schattenpartien stärker angegriffen werden, als die stark gedeckten Stellen; für contrastreiche Negative muss daher das Abschwächen durch Verdünnung auf das dreifache Volumen gebracht werden.

Um das Negativ auf Grund obigen Processes zu verstärken, wird es in eine Lösung von Bleinitrat und rothem Blutlaugensalz gelegt, wodurch das Bild in Ferrocyansilber und Ferrocyanblei übergeführt wird, indem sich das gebildete Ferrocyankalium sofort in Ferrocyanblei umsetzt:

$$3FeCy_6K_4 + 6Pb(NO_3)_2 = 3FeCy_6Pb_2 + 12KNO_3.$$

Fixiernatron würde beide Salze zur Lösung bringen; Cyankalium nur das Silbersalz, während das Ferrocyanblei in Cyanblei verwandelt würde.

Das aus weißem Ferrocyansilber und Ferrocyanblei bestehende Bild kann nun nach Eder und Toth durch Schwefelammonium 1:3, unter Bildung von Schwefelsilber und Schwefelblei geschwärzt werden; das Schlippe'sche Salz[1]) erzeugt eine braune und eine Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat, 1 Th. Ammoniak und 10 Th. Wasser eine rothgelbe, aus basischchromsaurem Blei[2]) bestehende Schichte, welche stärker deckt als eine gelbe Schichte, welche durch Kaliumchromatlösung entsteht. Kaliumchromat lässt das Ferrocyansilber unverändert und gibt nur mit dem Ferrocyanblei Chromgelb:

$$FeCy_6Pb_2 + 2K_2CrO_4 = 2PbCrO_4 + FeCy_6K_4.$$

Durch Fixiersalz oder Cyankalium wird das Bleibild etwas dünner; es wird nur das Silber gelöst; Ätzkali und Ätznatron lösen nur das Chromgelb auf. Mit Eisenchlorid wird es intensiv grün, da das Ferrocyansilber in ClAg unter gleichzeitiger Bildung von Berlinerblau, welches mit Chromgelb Grün gibt, übergeführt wird. Die grüne Farbe geht durch mangansaures Kalium in Braun über. Kupferchlorid erzeugt das kupferrothe Ferrocyankupfer; ein Gemenge von salpetersaurem Uran und Salmiak gibt eine rothbraune Färbung von Ferrocyanuran. Das Chromgelb bleibt bei diesen Reactionen unverändert. Jodkaliumlösung jedoch färbt die hellgelben Chrombleiplatten tief dottergelb, indem Jodsilber und Jodblei entsteht; letzteres kann durch viel Wasser weggewaschen werden.

Jodkalium-Lösung gesättigt mit Quecksilberjodid färbt das Bleibild intensiv orangegelb, es bildet sich Jodsilber und Bleijodid,

[1]) 10 Th. Schlippe'sches Salz, 150 Th. Wasser, 5 Th. Ammoniak.
[2]) H. W. Vogel: Lehrbuch der Photogr., S. 55.

Digitized by Google

zugleich fällt Mercurijodid nieder; wahrscheinlich ist in dem Bilde auch Ferrocyanquecksilber $FeCy_6Hg_2$ enthalten. Das dichte Bild wird durch Schwefelammonium schwarz und beständiger.

Kupfersulfat gemengt mit Kaliumbichromat erzeugt eine rothbraune Färbung.

a) Das Bleibild ($FeCy_6Ag_4$ und $FeCy_6Pb_2$) wird mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt und nach dem Waschen mit $CuCl_2$ übergossen; es enthält schließlich AgCl, $PbCrO_4$ und $FeCy_6Cu_2$; letzteres ist aus $FeCy_6Ag_4$ und $CuCl_2$ entstanden.

b) Ein Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ erzeugt auf der Platte ein Bild, bestehend aus $FeCy_6Ag_4$, $PbCrO_4$ und die dreifache Menge des in *a)* enthaltenen, hier durch Reaction von $CuSO_4$ und $FeCy_6Pb$ entstandenen $FeCy_6Cu_2$. Wird das so erhaltene, rothbraune Negativ noch schließlich mit einer Lösung von

c) Kupferchlorid behandelt, so geht nur das $FeCy_6Ag_4$ unter Bildung von AgCl in $FeCy_6Cu_2$ über und das Negativ enthält: ClAg, $PbCrO_4$ und die vierfache Menge des in *a)* enthaltenen $FeCy_6Cu_2$. Eisenchlorid statt $CuCl_2$ angewendet erzeugt: AgCl, $PbCrO_4$, $FeCy_6Cu_2$ und $(FeCy_6)_3\ (Fe_2)_2$. Aus allen diesen Platten zieht das Fixierbad nur AgCl respective $PbCl_2$ aus und es hinterbleiben die Metallferrocyanide.

In der Emailphotographie kann durch geeignete Combination und Eleminierung der im Bilde befindlichen Metalle von obigen Reactionen mit Vortheil Gebrauch gemacht werden.

Silbernitrat (1:8 bis 1:10) erzeugt vollständig $FeCy_6Ag_4$, während Blei als $Pb(NO_3)_2$ in Lösung geht.

Das Ferrocyansilber kann durch Natriumchlorid in AgCl übergeführt werden und dieses mittelst alkalischen Entwicklers zu Silber reduciert werden.

Ein in Platinschwarz umgewandeltes Bild gibt, mit rothem Blutlaugensalz und Uranlösung behandelt, ein sehr angenehm braunes Bild, welches zur Anfertigung von transparenten Photographien auf Milchglas benützt wird. Eine Mischung von Fe_2Cl_6 und $Fe_2Cy_{12}K_6$ bewirkt auf dem Platinbild sofort ein proportionelles Niederschlagen von Berlinerblau; bei einem Silberbild desgleichen. Mit Ätzkali behandelt, zersetzt sich das Bild von Berlinerblau, es bleibt Platin und Eisenoxyd zurück. Ein Silberbild in $NaMnO_4$ gebracht färbt sich gelblich braun, ein Platinbild braun unter Bildung von Manganoxyd (Emailphotographie).

Lichtpausen mit Eisensalzen.

Wie schon erwähnt, sind die Eisenoxydsalze im Verein mit organischen Substanzen sehr lichtempfindlich. Diese Eigenschaft kann für photographische Zwecke ausgenützt werden. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über Lichtpausverfahren gegeben, welche auf der Reductionsfähigkeit der Eisenoxydsalze im Lichte beruhen. Ein unter einem Positiv belichtetes, eisenoxydsalzhaltiges Papier zeigt ein schwaches Bild, welches auf zweierlei Weise sichtbar gemacht werden kann; entweder indem man das Reductionsproduct, das entstandene Eisenoxydulsalz, mit einem Reagens in Wechselwirkung bringt, so dass ein färbiges Bild entsteht, wobei das Oxyd-

Digitized by Google

salz unverändert bleibt oder umgekehrt, man färbt die nicht-reducierten Stellen.

a) Die durch das Licht erzeugte Eisenoxydulverbindung (z. B. $FeCl_2$) lässt sich in folgender Weise färben:

1. Durch Baden des belichteten Papieres in Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz), welches nur mit den Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag gibt, daher dann das Bild blau erscheint; dies ist das Princip der Cyanotypie. Statt die Entwicklung getrennt vorzunehmen, kann man die Eisensalze mit dem Entwickler gemischt auf das Papier bringen.

Lichtempfindliche Lösung: *a*) 50 cm^3 Wasser, 8 *g* rothes Blutlaugensalz; *b*) 50 cm^3 Wasser, 10 *g* braunes oder besser 12·5 grünes, citronensaures Eisenoxydammoniak. Diese Lösungen werden im Dunkeln aufbewahrt. Vor dem Gebrauch mischt man gleiche Theile *a*) und *b*) und trägt die Mischung mit einem Pinsel auf Steinbachpapier bei gedämpftem Tageslichte auf.[1]) Das trockene Papier hat eine grüngelbe Farbe und färbt sich am Lichte tiefblau. Man copiert im directen Sonnenlichte, bis die feinsten Linien blau anlaufen, sodann wäscht man die Copie gut mit Wasser, bis letzteres nicht mehr gefärbt wird; verwendet man zum Schlusse ein Salzsäurebad 1:50, so werden die Copien kräftiger blau; aber man muss dann abermals waschen. Mit einer Lösung von Kaliumoxalat 1:10 kann man auf der trockenen Copie auf dem blauen Grund schreiben; es entsteht eine weiße Schrift.

Sehr gute Resultate mit intensiv blauem Grunde erhält man mit dem Recepte von Fisch: *a*) 95 *g* Weinsäure, 375 cm^3 Wasser, 80 cm^3 flüssiges Eisenchlorid von 45° B. und 175 cm^3 Ammoniak; *b*) 80 *g* Ferricyankalium und 370 cm^3 Wasser. Beide Lösungen werden gemischt.

Nach Dr. Janeway können Cyanotypien getont werden, und zwar Bleiacetat 1:4 dunkelblau, ebenso mit 8 Th. concentr. Eisensulfatlösung, 1 Th. Schwefelsäure, 8 Th. Wasser. — Dunkelgrün: 64 Th. Wasser, 1—2 Th. Schwefelsäure. — Schwarz: 1 Th. Tannin, 32 Th. Wasser (5 Minuten lang), dann Soda 1:40 (1 Minute lang). — Himmelblau: Bad von Citronen- oder Essigsäure. Über blaugefärbte Diapositive mittelst Cyanotyp-Verfahren. Jahrbuch 1895, S. 16. Eisenblaudrucke auf Stoffen. Jahrbuch 1897, S. 439.

2. Durch Baden in einer Goldchloridlösung erhält man an den belichteten Stellen einen braunen Goldniederschlag, wodurch das Bild sichtbar gemacht wird; darauf beruht die Chrysotypie:

$$AuCl_3 + 3FeCl_2 = Au + 3FeCl_3.$$

3. Beim Baden des aus Ferrosalz bestehenden Bildes in einer Lösung von chromsaurem Kalium erhält man einen braunen Niederschlag von Chromsuperoxyd.

4. Nach Phypson wird Papier mit oxalsaurem Eisenoxyd getränkt, unter einem Negativ belichtet, hierauf gewaschen; dabei bleibt das oxalsaure Eisenoxydul zurück, welches mit $KMnO_4$ in Oxyd verwandelt und sodann mit Gallussäure geschwärzt wird.

5. Poitevin löst $FeCl_3$ (10 Th.) und Weinsäure (5 Th.) im Wasser (100 Th.); man überzieht mit dieser Lösung eine Glastafel. Nach dem Trocknen wird sie unter einem Negativ belichtet. Es entsteht weinsaures Eisenoxydul, welches hygroskopisch ist und mittelst Staubfarbe sichtbar gemacht werden kann. (Herstellung von Kohlebildern und Emailbildern.)

---

[1]) In Österreich fabriciert die Neusiedler Papierfabrik (Niederlage: Wien I, Nibelungengasse) gute Sorten von Rohpapier für Lichtpausereien. (Phot. Corr. 1899, S. 38.)

Digitized by Google

6. Hieher gehört auch die Callitypie nach Dr. Nicol 1889, nach welcher Papier mit Ferrisalzen sensibilisiert wird. Nach dem Copieren entwickelt man mit einer Lösung von Silbernitrat, Natriumcitrat und Ammoniak, wobei sich auf den belichteten Stellen, welche nun Ferrosalz enthalten, metallisches Silber abscheidet.

Nach „Phot. Times" (1891) erhält man derartige Silber-Eisendrucke durch Bestreichen eines Papieres mit einer Lösung von Natriumferrioxalat (7:150). Entwickelt wird mit 1·2 *g* Silbernitrat, 1 *g* Citronensäure, 240 *g* Wasser, worauf man mit Wasser wäscht. — Über ein ähnliches Papier berichtet Dr. Hesekiel in Eders Jahrbuch 1892, S. 116. Siehe auch S. 240. Im Holsatia-Papier (Dr. König in Schleswig 1892) ist bereits Silbersalz einverleibt, es wird mit Kaliumoxalatlösung 1:10 entwickelt, im Goldbad getont und fixiert; auch Platinbäder sind verwendbar. Rhodanbäder wirken bei gelblicher Färbung günstig.[1])

7. Bei der Platinotypie wird ein mit Ferrisalz sensibilisiertes Papier belichtet und hierauf in einer kaliumplatinchlorürhaltigen Kaliumoxalatlösung entwickelt. Das entstandene Ferrosalz reduciert Platin aus dessen Verbindung. (Siehe Platinotypie.)

b) Das unveränderte Oxydsalz kann nach folgenden Methoden entwickelt werden;

1. Mittelst Jodkalium und Stärkelösung:

$$2\,FeCl_3 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + J_2.$$

Das Jod färbt Stärke intensiv blau. Jodstärke zersetzt sich bald im Lichte.

2. Durch Anwendung von kalkhaltigem Wasser und Gallussäure. Durch den Kalk des Brunnenwassers wird Eisenoxyd gefällt und bleibt im Papier, während sich die Oxydulsalze lösen. Durch weitere Behandlung mit einer Auflösung von Gallussäure wird ein schwarzes Bild entstehen, indem das Fe_2O_3 mit der Gallussäure Tinte bildet.

Der sogenannte Tintenprocess gibt schwarze Linien auf weißem Grunde. Lösung *a*) Ferrisulfat 10 *g*, Weinsäure 19 *g*, Eisenchlorid 20 *g*, Wasser 200 cm^3. Lösung *b*) Gelatine 10 *g*, warmes Wasser 100 cm^3. Vor dem Gebrauche mischt man die beiden Lösungen, filtriert sie in warmem Zustande durch Watte oder Flanell und streicht die Lösung auf Papier auf. Nach dem Trocknen im Dunkeln wird im directen Sonnenlichte unter einer Zeichnung auf Pauspapier bis etwa 18° V. Photometer copiert; dabei werden die transparenten Stellen der Zeichnung das Licht durchlassen und das gelbe Ferrisalz ausbleichen. Die Copie bringt man auf 3 Minuten in ein Bad von 7 *g* Gallussäure, 1 *g* Oxalsäure, 1000 cm^3 Wasser. Die unveränderten Stellen des Ferrisalzes färben sich sofort schwarz. Hierauf spült man die Copie ab, entfernt mit Löschpapier das überschüssige Wasser und trocknet.[2])

3. Durch Ferrocyankalium wird das unveränderte Oxydsalz sofort in einen intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau

---

[1]) Siehe Jahrbuch 1893, S. 475 Callitypie- und Similiplatinprocess, S. 475—483.

[2]) Im Bolletino di fotografia ist folgendes Recept angegeben: Man lässt Papier auf einer Lösung von 15 *g* Eisenchlorid, 15 *g* Citronensäure, 600 cm^3 Wasser schwimmen; entwickelt wird mit einer Lösung von Gelatine, die mit Tusche gefärbt ist. Die belichteten Stellen absorbieren die gefärbte Masse, die unbelichteten aber nicht.

Digitized by Google

verwandelt; mit den Eisenoxydulsalzen bildet sich ein weißer Niederschlag (sog. Berlinerweiß), welcher sich an der Luft aber ziemlich rasch bläut. Dieses Pellet'sche Gummi-Eisenverfahren gibt bei Belichtung unter einem Positiv blaue Linien auf weißem Grunde.

Nach Pizzighelli: 1. 20 *g* Gummi arabicum auf 100 Th. Wasser; 2. 50 *g* citronensaures Eisenoxydammoniak auf 100 Th. Wasser; 3. 50 Th. Eisenchlorid auf 100 Th. Wasser. Man mischt 20 cm^3 1., 8 cm^3 2. und 5 cm^3 3. und trägt die Mischung nicht zu dick und gleichmäßig auf Steinbachpapier auf und trocknet. Copiert wird bis 18° auf Vogels Photometer. Entwickelt wird mit gelbem Blutlaugensalz 1:5 mittelst Pinsel. Hierauf bringt man die Copie in verdünnte Salzsäure (50 auf 300 H_2O) und wäscht die Copie aus. Der Process macht Schwierigkeiten, während der negative Blauprocess leicht durchführbar ist. Dr. Just in Wien liefert Rohpapier für den Pellet-Druck.

Nach Lizzard geht man wie folgt vor: *a*) 170 *g* Gummi arabicum, 600 cm^3 Wasser; *b*) 40 *g* Weinsäure, 100 cm^3 Wasser; *c*) 20 *g* Ferrisulfat, 100 cm^3 Wasser. Man gießt *b*) in *a*) und fügt schließlich *c*) zu; dann werden 110 cm^3 gelöstes Eisenchlorid von 45° B. beigemischt, 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen, dann mit dest. Wasser auf 14° B. verdünnt. Dann wird Papier damit bestrichen, welches sich lange Zeit aufbewahren lässt. Unter einer Zeichnung copiert man 10—60 Sec. in der Sonne. Entwickelt wird mit einer Lösung von Ferrocyankalium (4—8° B.) und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure (3 : 100) fixiert.

Nickel.

Das gewöhnlichste Nickelerz ist Arsennickel. Es ist ein grauweißes Metall mit gelblichem Stich, politurfähig, hart wie Eisen, magnetisch, hält sich an feuchter Luft lange Zeit unverändert. Es ist in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, von Salpetersäure wird es leicht oxydiert. Die Salze sind starke Gifte und erzeugen in selbst kleinen Quantitäten Erbrechen und Durchfall; daher Nickelgeschirre und Essgeräthe aus Nickel nicht zu empfehlen sind. Nickel besitzt in seinen Legierungen eine hohe Färbekraft. (Packfong, Neusilber, Alfenide, Cu, Zn, Ni.)

Gegossene und gewalzte Nickelplatten werden als Anoden beim Vernickeln von Druckplatten verwendet.

Ob Nickelgalvanos für den Buchdruck infolge ihrer größeren Widerstandsfähigkeit die billigeren Kupfergalvanos verdrängen werden, ist noch unbestimmt, das Nickelmetall ist spröde und kann eher ein Platzen der Galvanos stattfinden, auch ist es schwieriger, im Original vorhandene Risse und Beschädigungen im Nickelgalvanos so sauber auszubessern als dies beim Kupfergalvanos möglich ist.

Nickeloxydul NiO oxydiert sich an der Luft nicht höher.

Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$ entsteht durch Fällung eines Nickelsalzes mit Kalilauge als apfelgrüner Niederschlag, der im Wasser etwas löslich ist. — Wenn man Papier mit Nickelnitrat imprägniert, dann kurz mit Ammoniak behandelt, so schwärzt es sich am Lichte rasch. Eine nachfolgende Behandlung mit Silbernitrat bewirkt noch eine bedeutende Schwärzung der belichteten Theile (Hunt 1854).

Digitized by Google

Einfach Schwefelnickel NiS entsteht durch Fällung eines Nickelsalzes mit Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag.

Nickelsulfat $NiSO_4 + 7H_2O$, bildet grüne Krystalle, welche an der Luft verwittern und weiß werden. Im Lichte verwandelt es seine Krystallform, wobei es 1 Molecul Wasser verliert. Es dient zum Ansetzen des elektrolytischen Bades zum Vernickeln einer Kupferdruckplatte: 5 Th. Nickelsulfat, 1—$1^1/_2$ Th. Salmiak, 45 Wasser (Volkmer). Nickeldoppelsalze sind nach der Formel $NiSO_4.MeSO_4 + 6H_2O$ zusammengesetzt.

Nickelcarbonat entsteht durch Fällen mit Natriumbicarbonat, ist nicht haltbar: Soda fällt basische Carbonate. Ferrocyankalium fällt einen hellgrünen, Ferricyankalium einen lichtbraunen Niederschlag. Nickelsalze nehmen auf Papier allmählich einen hellbraunen Ton an.

Eine hohe Lichtempfindlichkeit zeigt eine Mischung von Nickeloxalat und Kaliumoxalat mit Quecksilbernitrat auf Zeichenpapier; die vorher farblose Schichte schwärzt sich rasch. Oxalsäure, Ameisensäure und andere org. Säuren zerstören die Lichtempfindlichkeit. Nickeloxalat in oxalsaurem Kalium gelöst, zeigt auf Zeichenpapier keine sichtbare Wirkung. — Nickelacetatlösung setzt im Sonnenlichte nach einigen Tagen dicke Krystallschichten ab.[1])

Kobalt.

Die wichtigeren Kobalterze sind Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz.

Das Kobalt ist stahlgrau, von sehr starkem Glanz, hart und spröde, schwer schmelzbar, magnetisch; es bleibt an trockener Luft unverändert; durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur langsam angegriffen; Salpetersäure löst es leicht zu Kobaltnitrat $Co(NO_3)_2$ auf. Kobalt ertheilt Glasflüssen eine schöne, blaue Färbung (Kobaltglas).

Ein galvanischer Kobaltüberzug (anstatt der Verstählung) behufs Härtung von Heliogravuren oder anderen Kupferdruckplatten wurde wiederholt empfohlen: 10 Th. $CoSO_4$, 15 Th. NH_4Cl, 1000 Th. Wasser werden auf 40—50° C. erwärmt; die Platte wird 3—4 Min. eingetaucht, während man sie mit einem Stücke Zink berührt.

Das Kobalt bildet sehr beständige Oxydulverbindungen CoX_2. Die wasserhaltigen Oxydulsalze sind röthlich gefärbt; die wasserfreien dagegen blau; auf diesem Farbenwechsel beruht deren Anwendung zur Herstellung einer sympathetischen Tinte und der Wetterblumen. — Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünes Ferrocyan-Kobalt, rothes Blutlaugensalz fällt einen braunrothen Niederschlag von Ferricyan-Kobalt, welcher allmählich röthlichgrau wird; ein Gehalt an Eisen macht den Niederschlag bläulich.

Die Kobaltoxydsalze sind infolge ihrer großen Unbeständigkeit wenig bekannt. Wenn man die Kobaltoxyde in den verschiedenen Säuren auflöst, so erhält man zuweilen Lösungen von Kobaltoxydsalzen, die sich aber beim Abdampfen reducieren.

---

[1]) Phot. Archiv von Liesegang. 1894. S. 84.

Digitized by Google

Fällt man ein Kobaltoxydulsalz durch Natriumsuperoxyd, so erhält man ein Kobaltoxydhydrat, welches nach sorgfältigem Waschen in Oxalsäure löslich ist.

Das Hydrat muss im Überschusse vorhanden sein; die Lösung erscheint grün. Gelatinierte Papiere damit sensibilisiert, sind sehr lichtempfindlich. Unter einem Negativ belichtet erhält man sehr rasch ein rosenfarbiges Kobaltsalz, dass mit einer 5%igen Lösung von rothem Blutlaugensalz ein hellrothes, wenig intensives Bild gibt; nach sorgfältigem Waschen mit einem Schwefelalkali behandelt, wird das Kobalteisencyanid in das Sulfid verwandelt. — Bei Behandlung der Copie mit einem Ferrosalz erhält man ein blaues Bild, bei Behandlung mit einem Nickelsalz ein rothes Bild.

A. und L. Lumière[1]) copierten unter einem positiven Cliché und entwickelten mit folgenden Reagentien:

1. Hämatoxylin, welches ein lilablaues Bild gibt, das durch Salzsäure in eine rothe Färbung übergeht. 2. Benzidin, Tollidin und deren Chlorhydrate, welche an den Stellen, die vom Lichte nicht beeinflusst wurden, von den Kobaltoxydsalzen oxydiert werden und dabei eine intensiv blaue Farbe erhalten; diese wird von Ammoniak braun und von Chlorwasserstoffsäure in eine blassgelbe Farbe übergeführt.

Die Kobaltsalze sind bedeutend lichtempfindlicher als die Mangansalze; aber die lichtempfindlichen Papiere halten sich kaum einige Tage. Die Bilder bekommen keine schönen Farbentöne und scheinen auch keine große Beständigkeit zu besitzen.

Kobaltooxyd CoO und das Oxyduloxyd Co_3O_4 werden zur Herstellung von Smalte in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet. — Kobaltsalze mit Zinksalzen geglüht geben den grünen Zinnober; mit Thonerde: Thenardsblau oder Kobaltultramarin; Smalte wird durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz erhalten; die dabei entstehende Kobaltspeise enthält Nickel, Wismut, Arsen.

Kobaltchlorür $CoCl_2 + 6H_2O$ bildet rothe Krystalle; es ist leicht löslich im Wasser; Kalilauge fällt daraus in der Kälte blaues, basisches Salz, in der Siedehitze rosenrothes Kobalthydroxydul $Co(OH)_2$. Die Niederschläge werden an der Luft durch Oxydation bald missfärbig. Ammon bewirkt dieselben Niederschläge, die sich aber im Überschusse des Fällungsmittels zu einer röthlichen, durch Oxydation an der Luft sich bräunenden Flüssigkeit lösen. Bei Luftabschluss erhitzt, geht das Hydroxyd in grünes Kobaltoxydul CoO über.

Kobaltonitrat $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ bildet rothe, an der Luft zerfließliche Krystalle. Eine ferricyanuranhaltige[2]) braune Lichtpause wird durch Baden in einer Kobaltnitratlösung und Trocknen in ein grünes Bild übergeführt, welches man durch Eintauchen in eine Lösung von 4 Th. Eisenvitriol, 4 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Wasser fixiert.

Kobaltsulfür wird durch Schwefelammonium aus neutralen Lösungen der Salze als schwarzer Niederschlag gefällt, der durch verdünnte Säuren nicht, durch Königswasser zu $CoCl_2$ gelöst wird:

$$3CoS + 6HCl + 2HNO_3 = 3CoCl_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Kobaltsilicate. Hieher gehört die Smalte, welche als Farbe Verwendung findet.

Kobaltoxyd Co_2O_3 hinterbleibt beim Glühen von $Co(NO_3)_2$ als schwarzes Pulver, das in der Rothglut in Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4, in der Weißglut in Kobaltoxydul CoO übergeht.

[1]) Phot. Corr. 1893.
[2]) Siehe Urannitrat.

Digitized by Google

Von Sauerstoffsalzen des Kobaltoxydes sind nur einige Doppelsalze bekannt, z. B. das Kobaltikaliumnitrit $Co_2(NO_2)_6\ 6KNO_2 + nH_2O$, welches ein gelbes, krystallinisches Pulver bildet.

Das Kobalt bildet mit Ammoniak eine Reihe von sogenannten Kobaltaminverbindungen, die durch eigenthümliche Farben charakterisiert sind z. B. $Co_2Cl_6(NH_3)_6 + 2H_2O$ bildet ein ziegelrothes Pulver.

Kobaltocyanid $Co(CN)_2$ bildet einen hellbraunen Niederschlag, der sich in Cyankalium mit reiner Farbe auflöst.

Gelbes Blutlaugensalz fällt aus Kobaltoxydulsalzen hellgrünes Ferrocyankobalt, ein Gehalt an Eisen macht den Niederschlag bläulich; rothes Blutlaugensalz erzeugt einen braunrothen Niederschlag von Ferricyankobalt.

Mangan.

Die wichtigsten Manganerze enthalten Manganoxyde (Pyrolusit, Braunit, Manganit, Hausmannit) und Mangancarbonat (Manganspath). Mangan hat eine weiße Farbe mit rötlichem Schimmer, ist metallglänzend, sehr hart, nicht magnetisch. Es zersetzt Wasser langsam und wird von Säuren rasch angegriffen.

Manganoxydul MnO besitzt hellgrüne Farbe, verändert sich an der Luft. Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 ist braunschwarz. Mangansesquioxyd Mn_2O_3 braunschwarz mit unvollkommenem Metallglanz. Mangansuperoxyd MnO_2 (Braunstein) schwarz, gibt beim Glühen Sauerstoff ab und Mn_2O_3 bleibt zurück. Mangantrioxyd MnO_3 bildet eine dunkelrothe, schon bei 50° verdampfende Flüssigkeit. Manganheptoxyd Mn_2O_7 bildet eine grünschwarze Flüssigkeit; ist explosiv.

Manganhydroxydul $Mn(OH)_2$ wird durch Kalilauge aus Manganosalzen als rein weißer, aber rasch durch Oxydation braun werdender Niederschlag gefällt. Manganihydroxyd $Mn(OH)_3$ spaltet beim Entstehen schon Wasser ab und geht in MnO(OH) über. Das Hydrat des MnO_3 ist die Mangansäure H_2MnO_4, welche in freiem Zustande nicht erhalten wurde; sie bildet grüne Salze: Manganate. Letztere werden stets erhalten beim Zusammenschmelzen von Alkalicarbonaten oder Hydraten mit manganhaltigen Stoffen. Die Erdalkalimanganate sind ähnlich wie deren Sulfate im Wasser unlöslich. Lässt man die Lösung von Kaliummanganat an der Luft stehen, so geht die Farbe der Lösung durch Blau, Violett, Purpur in Roth (übermangansaures Kalium $KMnO_2$) über; daher die kaliummanganathaltige Masse früher mineralisches Chamäleon genannt wurde. Durch Einleiten von Chlorgas wird die grüne Lösung von Kaliummanganat in eine rein violettrothe Färbung übergeführt, wobei sich **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$ bildet. Letzteres krystallisiert in dunklen Prismen, welche sich im Wasser sehr leicht lösen und demselben einen sehr herben Geschmack ertheilen. Die Lösung wirkt stark antiseptisch und oxydierend; dabei wird die Lösung selbst entfärbt wie aus folgender Gleichung, welche die Oxydation einer Ferrosulfatlösung darstellt, ersichtlich ist:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Das Kaliumpermanganat ist in der Maßanalyse sehr wichtig. Infolge seines hohen Gehaltes an Sauerstoff wird es zur Herstellung von Magnesium-Blitzpulver gebraucht, ferner wird es zur Verstärkung von Pigmentdrucken verwendet; an den leimhaltigen Stellen wird es reduciert, indem sich MnO_2 ausscheidet. Es oxydiert auch das Fixiersalz vollständig. Silberbadtassen pflegt man mitunter, wenn eine Verunreinigung mit Fixiersalz oder durch org. Substanzen stattgefunden hat, längere Zeit mit einer Lösung von Kaliumpermanganat

Digitized by Google

in Berührung zu lassen. Silberbäder werden durch Kaliumpermanganat regeneriert.

Die Kaliumpermanganatlösung ist lichtempfindlich, besonders bei Gegenwart org. Substanzen. Die Krystalle verändern sich im Lichte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd.

Das **Mangansulfat** $MnSO_4 + 5H_2O$ bildet blassrothe Krystalle, die leicht löslich sind. Es wurde als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für photolithographische Papiere empfohlen, da es deren Empfindlichkeit steigert. Das Bild steht sehr deutlich da und das Wegwischen der Überdruckfarbe beim Entwickeln von den breiten Stellen wird verhindert. Die Sensibilisierungslösung für das photolithographische Papier ist nach Ad. Franz (1891), wie folgt zusammengesetzt: 40 *g* Kaliumbichromat, 5 *g* Mangansulfat, 1000 cm^3 Wasser. Weißenberger hatte bereits 1888 das Mangansulfat als Sauerstoffüberträger, welcher die photochemische Zersetzung der Chromate beim Anilin-Copierprocess beschleunigt, empfohlen.

Über die Geschichte der lichtempfindlichen Manganverbindungen berichtete R. E. Liesegang ausführlich im phot. Archiv 1892.

Scheele berichtete 1777, dass die Zersetzung des Braunsteins mittelst Salpetersäure, Wasser und weinsaurem Kali nur unter Mitwirkung des Sonnenlichtes stattfinde. Hjelm fand, dass die Reduction des Braunsteins nicht allein durch das Licht hervorgerufen werden könne: „Ein Loth guten Braunsteins gab beim Glühen 26 Cubikzoll Luft. Es geschah noch nicht, wenn er 8 Tage unbedeckt in Sonnenschein gelegen hatte." Wird Braunstein bis zum Glühen erhitzt, so entweicht aus dieser Verbindung soviel Sauerstoff, bis endlich nur ein Manganoxyd zurückbleibt. Setzt man hierauf dieses Oxyd an die freie, atmosphärische Luft, so zieht es aus derselben so viel Sauerstoff wieder an, als es durch das Glühen verloren hatte und somit das frühere Manganhyperoxyd wieder darstellt. Diese in der Berührung mit der atmosphärischen Luft vor sich gehende Oxydation findet jedoch nicht statt, sobald der ausgeglühte Braunstein ununterbrochen hellen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, die somit allen Sauerstoff im Momente der Verbindung gleichsam wieder zu verdrängen scheinen (Sukow).

Die hohe Lichtempfindlichkeit des Oxalates entdeckte Döbereiner. Die rothe, wässrige Lösung des oxalsauren Manganoxyds entfärbt sich unter Aufschäumen rasch im Sonnenlichte, langsamer im blauen und violetten Lichte. Es entwickelt sich dabei Kohlensäure. Wenn das Oxalat in destilliertem Wasser aufgelöst und die schön carmoisinroth erscheinende Flüssigkeit hierauf in einer etwa $^3/_4$ Zoll weiten und 20—28 Zoll hohen Glasröhre den Strahlen der Morgensonne ausgesetzt wird, so entsteht in der Flüssigkeit ein rasches Strömen unzähliger Bläschen von unten nach oben und umgekehrt, und nach Verlauf von wenigen Minuten ist die rothe Färbung verschwunden, dagegen ein weißliches, flockiges Salz entstanden. Setzt man die noch rothe Flüssigkeit dem gewöhnlichen Tageslichte oder der violetten und blauen Beleuchtung aus, so erfolgt zwar dieselbe elementare Reaction der Oxalsäure und des Manganhyperoxydes, aber der Process geht in letzteren Fällen nur langsam, jedoch in gleicher Zeit vonstatten, so dass, diesen Erscheinungen gemäß, das violette und blaue Licht, wie das Tageslicht, in seiner Wirkung als gehemmtes Sonnenlicht zu betrachten ist (Sukow).

Noch empfindlicher ist nach Weiske[1]) die Lösung des Kali-Doppelsalzes. Die wunderschöne, rothe Flüssigkeit zersetzt sich im hellen Tages-

[1]) Phot. Arch. 1864, p. 261.

Digitized by Google

lichte schon in wenigen Secunden unter heftigem Aufschäumen und Entfärbung. Das entwickelte Gas ist Kohlendioxyd und wenn die Lösung concentriert genug war, scheidet sich oxalsaures Manganoxydulkali in weißen Krystallnadeln aus. Setzt man im Dunkeln zu der rothen Flüssigkeit Alkohol und kühlt sie dabei stark ab, so erhält man das oxalsaure Manganoxydulkali oder die entsprechende Verbindung mit Natron oder Ammon in purpurrothen Nadeln krysallisiert. Ein einziger Lichtstrahl genügt jedoch, um die Farbe derselben in reines Weiß zu verwandeln.

Weiske berichtete über die Lichtempfindlichkeit der Chamäleonlösung.[1]) In einer gut verschlossenen Flasche, im diffusen Tageslichte aufbewahrte Krystalle von Kaliumpermanganat, hinterlassen nach Reissmann beim Lösen einen feinen Niederschlag von Mangansuperoxyd.

Nach Chastaing oxydiert Manganhydroxydul verschieden stark im Dunkeln und im Lichte.

Übermangansäure erhält man in wässriger Lösung, wenn man das Bariumsalz durch die erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es ist eine tief rothe Flüssigkeit mit blauem Reflex, welche sich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung des Dioxyds zersetzt (Fromherz).

Ferrocyanmangan wird am Lichte blau (Arche).

Van Bemmeler fand 1880 bei Untersuchung des Hydrats des Mangandioxyds, dass er diese Arbeit in einem vor Licht geschützten Raume vornehmen müsse.

Sehr reine, rauchende Chlorwasserstoffsäure entwickelt selbst nach einer Belichtung von mehreren Wochen in der Sonne kein Chlor. Setzt man aber der Flüssigkeit einige Decigramm Manganchlorür zu, so färbt sie sich nach und nach im diffusen Lichte, besser noch in der Sonne, braun, indem sich chlorwasserstoffsaures Manganchlorid bildet. Die Färbung nimmt bis zu einer bestimmten Grenze zu und gleichzeitig beladet sich die obere Atmosphäre mit Chlor, während die untenstehende Flüssigkeit entfärbende Eigenschaften annimmt (Berthelot).

Glas, welches durch Mangan entfärbt wurde, wird am Lichte violett. Da die Farbe kein reines Spectralviolett ist, sondern viel Roth enthält, wirkt es sehr störend bei photographischen Atelier's, welche mit diesem Glase gedeckt sind (Faraday).[2])

Die Lichtempfindlichkeit der Manganverbindungen ist fast ebenso lang bekannt, wie diejenige der Silberverbindungen.

Hunt[3]) erhielt braune Positive, wenn er das mit einer Lösung von Mangansuperoxyd in Cyankali getränkte Papier unter einem Negativ belichtete. Mit übermangansaurem Kali auf Papier bekam

[1]) Phot. Archiv. 1864, p. 261.
[2]) Photh Mittheil. 1882, p. 30. Sitzungsbericht.
[3]) „Researches on Light." 1854. p. 180.

Digitized by Google

er ein Negativ, indem die belichteten Stellen ausbleichten. Monckhoven konnte diese Versuche bestätigen.

Weiske erzielte Bilder mit oxalsaurem Manganoxyd auf Fließpapier. — Diese Versuche blieben ohne Bedeutung für die Praxis, weil man die Bilder nicht zu verstärken vermochte. Erst durch die Arbeiten der Gebrüder Lumière wurde dies ermöglicht.

August und Louis Lumière versuchten mit Mangansalzen photographische Copierverfahren zu ermitteln. Die von denselben durchgeführten Experimente werden hier möglichst vollständig mitgetheilt.[1])

In einer photographischen Abhandlung hat van Monckhoven[2]) angegeben, dass das mangansaure Kali die Eigenschaft besitze, vom Lichte verändert zu werden.

A. und L. Lumière haben zu constatieren vermocht, dass alle mangansauren und übermangansauren Alkalien dieselben Eigenschaften besitzen.[3])

Die Versuche, welche sie machten, um diese Substanzen zu phot. Zwecken verwenden zu können, scheiterten völlig an dem Umstande, dass ihre Verwendbarkeit durch folgende Übelstände beeinträchtigt wird:

Die mangansauren Salze werden in der Lösung durch reines Wasser zersetzt; in alkalischer Lösung werden sowohl die mangansauren als auch die übermangansauren Salze mehr oder weniger vollständig zersetzt, und zwar auch in der Dunkelheit durch allerlei organische Substanzen, wie Gelatine, Eiweiß, Gummi etc. Wenn man ein Papier mit solcher Lösung tränkt, tritt die Zersetzung theilweise ein; die gelbbraune Materie, welche sich bildet, bleicht durch die Wirkung der Sonnenstrahlen völlig aus.

Wenn man dieselben Stoffe aber mit Collodion mischt, tritt in der Dunkelheit eine gleichmäßige Zersetzung ein.

A. und L. Lumière haben versucht, den Mangansalzen energische Oxydationsmittel zuzusetzen, ferner Collodion ohne Alkohol zu verwenden, mit anderen Lösungsmitteln der Wolle, endlich auch bei sehr niederer Temperatur in vollständiger Dunkelheit, aber keine dieser Maßregeln konnte die Zersetzung verhindern. Außerdem sind die Bilder, welche die mangansauren und die übermangansauren Salze nach der Belichtung von einigen Tagen im directen Sonnenlichte zeigten, nicht nur sehr schwach, sondern auch ganz verschleiert und vollständig unbrauchbar.

Das Mangansuperoxyd, welches sich im Cyankalium löst, soll auch lichtempfindlich sein; diese Lösung zeigte aber genau dieselben Übelstände, welche von den oben beschriebenen angegeben wurden.

Seit langer Zeit weiß man, dass die Eisenoxydsalze durch das Licht in Oxydulsalze umgewandelt werden und man hat sie in der Photographie verwenden können; auf diese Reaction sind die Platinverfahren, der sogenannte Blaudruck u. a. basiert.

In der Reihe der Metalle steht das Mangan dem Eisen sehr nahe und die Eigenschaften der correspondierenden Verbindungen dieser beiden Metalle sind sich im allgemeinen sehr ähnlich.

---

[1]) Phot. Corr. 1892.

[2]) 5. Auflage, pag. 323. Vgl. Halleur: Die Kunst der Photographie 1853, p. 88.

[3]) Photographisches Verfahren mit Mangansalzen. Von August und Louis Lumière.

Digitized by Google

Die Mehrzahl der Mangansalze ist von großer Unbeständigkeit; sie werden meistens schon vom Wasser zerlegt, und bei niedriger Temperatur vom Lichte und von org. Substanzen zersetzt. Zu den besser bekannten gehört: das Manganfluorid (Berzelius, Niklés), das schwefelsaure Manganoxyd, das phosphorsaure, die Doppelsalze: schwefelsaure Manganthonerde, Manganchrom, Manganeisen, außerdem das arsensaure und essigsaure Mangan; das Manganchlorid und andere wurden nur in Lösung erhalten.

Das Fluormangan und das essigsaure Salz auf Papier gebracht, werden im Lichte zu Fluorür und Oxydul reduciert und können daher photographische Bilder geben; wenn man aber dann versucht, durch ein entsprechendes Reactionsmittel die Oxydulsalze von den nicht zersetzten Oxydsalzen zu trennen, indem man das Papier einer Waschung unterwirft, so reduciert das Wasser alle in das Papier eingedrungenen Oxyde und das Bild wird ganz gleichmäßig braun.

Das schwefelsaure Manganoxyd kann nur in Lösung erhalten werden, wenn es einen gewissen Überschuss an Schwefelsäure enthält, wird aber auch dann vom Wasser zerlegt.

Das **phosphorsaure Manganoxyd** ist das beständigste von allen und ist deshalb das einzige bis jetzt dargestellte Oxydsalz, welches zu photographischen Zwecken benützbar ist.

Fremy hat bei seinen Untersuchungen der Salze, welche das Manganperoxyd bildet, ein Verfahren angegeben, wie man unterschwefelsaures Manganoxyd darstellen kann; man behandelt übermangansaures Kali mit Schwefelsäure.

Indem A. und L. Lumière diese Idee aufgegriffen, haben sie die Wirkung anderer Säuren auf das übermangansaure Kali studiert und sind dadurch in die Lage versetzt worden, folgende Facta zu constatieren.

1. Wenn man zu einer concentrierten Lösung von übermangansaurem Kali eine organische Säure nach und nach bis zur gänzlichen Entfärbung zusetzt, erhält man einen schwarzen Niederschlag, dessen Zusammensetzung wohl noch nicht genau bestimmt wurde, welche aber ein Manganoxyd zu sein scheint.

2. Dieser Niederschlag, sorgfältig gewaschen und getrocknet, löst sich in org. Säuren auf, gibt dann braune oder dunkelrothe Lösungen, welche sonst alle Eigenschaften der Mangansalze zeigen.

3. Wenn man zu diesem schwarzen Oxydniederschlag, ohne ihn zu waschen, fortfährt, der Flüssigkeit eine größere Menge der Säure zuzusetzen, so löst sich derselbe wieder auf und gibt eine gefärbte Flüssigkeit, deren Eigenschaften, vom Standpunkte der photographischen Verwendbarkeit aus betrachtet, dieselben sind, wie die des abfiltrierten und gewaschenen Niederschlages.

4. Wenn man diesen Lösungen Reductionsmittel zusetzt, so entfärben sie sich rasch unter dem Einflusse der Hitze oder des Lichtes.

5. Die anderen übermangansauren Alkalien, sowie auch die mangansauren zeigen dieselben Reactionen. Man ist daher zu der Voraussetzung berechtigt, dass dieselben Manganoxydsalze sind.

1. Wenn man 6 *g* übermangansaures Kali, in 50 cm^3 Wasser gelöst, mit einer 8%igen Lösung von Oxalsäure behandelt, bemerkt man, dass die Flüssigkeit zuerst braun wird, dann sich aber nach und nach entfärbt, indem ein schwarzer Niederschlag herausfällt. Zugleich beobachtet man bei dieser Reaction die Entwicklung von Kohlensäure. — Die Entfärbung ist vollständig, wenn man ungefähr 6 *g* Oxalsäure zugesetzt hat.

Der schwarze Niederschlag löst sich wieder auf, wenn man noch mehr Oxalsäure hinzufügt, und die Auflösung ist vollständig, wenn man ungefähr 10 *g* der org. Säure zugesetzt hat. Die Flüssigkeit ist dann dunkelroth; — sie ist sehr unbeständig und reduciert sich sehr rasch, indem sie sich selbst im Dunkeln entfärbt.

Wenn man sogleich nach der Darstellung dieser rothen Lösung (welche wahrscheinlich **oxalsaures Manganoxyd** ist) ein Gelatinepapier mit dieser licht-

Digitized by Google

empfindlichen Flüssigkeit tränkt, reduciert sich das Mangansalz wohl schon ein wenig beim Trocknen desselben; wenn aber alle Feuchtigkeit aus demselben entfernt wird, zeigt das Papier wieder eine hübsche, rothe Farbe, welche sich einige Tage unverändert hält.

Solches Papier ist sehr lichtempfindlich, indem eine Belichtung von nur wenigen Secunden in der Sonne genügt, um es vollständig zu entfärben.

Von allen Mangansalzen, die L. bisher dargestellt haben, ist das oxalsaure das empfindlichste.

Es ist zu bedauern, dass die anderen Eigenschaften desselben dieses Salz als praktisch unverwendbar erscheinen lassen.

Thatsächlich ist dasselbe im Wasser sehr wenig löslich; man kann die Lösung daher nicht so concentriert erhalten, als es nothwendig wäre, und das Papier enthält infolge dessen zu wenig von der lichtempfindlichen Substanz, so dass die damit erhaltenen Bilder außerordentlich schwach erscheinen. Außerdem hat es noch den Übelstand, dass es sich höchstens einige Tage lang wirksam erhalten lässt.

2. Wenn man ebenso verfährt, wie es mit der Oxalsäure angegeben wurde, indem man zum übermangansauren Kali Citronensäure zusetzt, erhält man eine dunkelgelbe Lösung, deren Beständigkeit verhältnismäßig groß ist.

3. Man erhält eine braune Lösung von Manganoxyd in Weinsäure, wenn man diese Säure zu einer gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali zusetzt, bis der gebildete, schwarze Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat.

Papiere, mit dieser Lösung getränkt, sind bedeutend lichtempfindlicher als die mit Citronensäure hergestellten.

Wenn man umgekehrt verfährt, indem man in eine Weinsäurelösung Krystalle oder eine Lösung von übermangansaurem Kali zusetzt, vollzieht sich die Reaction bei Gegenwart eines Überschusses der Säure, welche reducierend wirkt; die Masse erwärmt sich immer ein wenig, das Mangansalz wird theilweise reduciert und die Lösung entfärbt sich zusehends.

In dieser vollständig entfärbten Lösung schießen, wenn man sie im Dunkeln sich selbst überlässt, zuerst farblose Krystalle von weinsaurem Manganoxydul an, welche im Wasser nur wenig löslich sind, dann kommen aber braune Krystalle zum Vorschein, die fast unlöslich sind und deren Zusammensetzung noch nicht bestimmt werden konnte.

4. Die Milchsäure hat die besten Resultate gegeben, insoferne es sich um die Beständigkeit der lichtempfindlichen Präparate derselben handelt.

Man erhält die empfindliche Lösung, indem man 3 *g* übermangansaures Kali mit 6 cm^3 Milchsäure ($D = 1{\cdot}225$) behandelt und dabei die Vorsichtsmaßregel gebraucht, den Recipienten, worin die Reaction sich vollzieht, gut zu kühlen.

Die Menge Milchsäure, welche man im Überschusse zusetzen könnte, scheint keinen bemerkbaren Einfluss zu haben, weder auf die Empfindlichkeit der Substanz, noch auf die Farbe des entwickelten Bildes. Ein Überschuss dieser Säure hat nur den Übelstand, dass sie die vollständige Trocknung des damit imprägnierten Papiers sehr verzögert; die Feuchtigkeit, welche sie zurückhält, beschleunigt die Zersetzung.

A. u. L. Lumière haben versucht, die Lichtempfindlichkeit dieser Lösung zu erhöhen, und zu diesem Zwecke die Einwirkung von Reductionsmitteln beobachtet, und zwar von Seignettesalz, Oxalsäure, Chloralhydrat, Saccharose, Glucose, ameisensauren Salzen, die Phenylglucosazone, Benzaldehyd etc. etc. Mit der Glucose erschien die Empfindlichkeit bedeutend erhöht, aber das Papier bleibt klebrig und verdirbt bald.

Das Phenylglucosazon und das Benzaldehyd können nur in alkoholischer Lösung verwendet werden. Im Augenblicke, als man das Papier damit überstreicht, dringt die Flüssigkeit auch schon bis auf die Rückseite desselben durch. Die Substanz, welche sich dann im Innern des Papiers befindet, wird

Digitized by Google

aber während der Exposition im Lichte nicht reduciert und das Bild wird im Entwickler jedesmal verschleiert und fleckig.

Die ameisensauren Alkalien zeigen alle diese Übelstände nicht und können daher sehr gut verwendet werden.

Die anderen versuchten Reductionsmittel haben keine guten Resultate gezeigt.

Alle diese angeführten Reductionsmittel verhalten sich ganz ebenso gegen die anderen Mangansalze.

5. Solche lichtempfindliche Lösungen von Mangansalzen können auf dieselbe Weise mit den meisten org. Säuren dargestellt werden.

Man erhält dieselben Lösungen mit Essigsäure, Apfelsäure, Gerbsäure, Gallussäure, Benzoesäure etc. und diese Versuche wurden nur der Vollständigkeit wegen gemacht.

Das photographische Verfahren, welches A. und L. Lumière die besten Erfolge erzielen ließ, besteht nun im Folgenden:

Man gibt in einen Kolben, der in wechselndem, kalten Wasser bei einer Temperatur von 15° erhalten wird:

Destilliertes Wasser . . . . . 50 cm^3
Übermangansaures Kali . . . . . 6 g.

Diesem setzt man nach und nach in kleinen Mengen zu:

Milchsäure ($D = 1{\cdot}225$) . . . . . 16 cm^3
dann Ameisensaures Kali . . . . . 6 g.

In einem Locale, welches durch künstliches Licht, z. B. eine Gasflamme, erhellt ist, filtriert man die Flüssigkeit in einer Tasse. Auf der Oberfläche derselben lässt man dann ein leicht gelatiniertes Papier schwimmen.

Nachdem es ungefähr eine Minute damit in Berührung war, nimmt man es heraus und es ist angezeigt, den Überschuss der empfindlichen Flüssigkeit dadurch zu beseitigen, dass man das Blatt zwischen Fließpapier legt, wonach es vor dem Lichte und vor Staub genügend geschützt, zum Trocknen aufgehängt werden kann.

Die Belichtung geschieht unter einem Positiv, und wenn man keinen Fehler begangen hat, wird die Zeitdauer derselben ungefähr ein klein wenig länger sein als die, die man zum Eiweißpapierbild benöthigt.

Wenn der Grund oder die großen, weißen Stellen vollkommen entfärbt erscheinen, taucht man das Bild in eine 5%ige Lösung von salzsaurem Paramidophenol — das Bild erscheint augenblicklich, nimmt ebenso schnell die gewünschte Kraft an und es erübrigt dann nur noch, durch eine Waschung den größten Überschuss der löslichen Salze, welche ins Papier eingedrungen sind, zu entfernen, wozu übrigens nur einige Minuten genügen.

Der gelbliche Ton, welchen das Bild zeigt, wird mit einer sehr schwachen Lösung von Salzsäure leicht entfernt.

Nachdem noch eine Waschung vorgenommen wurde, wird das Bild weiter so behandelt, wie andere Photographien.

Die auf diese Weise hergestellten Photographien wurden während drei Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt, ohne auch nur die geringste Veränderung zu zeigen.

Bei den photographischen Verfahren mit Mangansalzen, wurden die sehr oxydierenden Eigenschaften der Mangansalze benützt, um in Verbindung mit gewissen, organischen Reagentien Farbstoffe zu bilden; z. B. die Monamine, die Diamine, die Amidophenole etc.; die Manganoxydulsalze, welche sich unter dem Einflusse des Lichtes bilden, haben keinen Einfluss auf diese org. Körper.

Digitized by Google

Farbenreactionen, welche mit einigen Entwicklern erhalten wurden.

Reagentien	Färbung des damit erhaltenen Bildes	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Salzsäure annimmt	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Ammoniak annimmt
Anilin (oder seine Ch'orhydrate, Sulfate etc.).	Grün; die Weißen des Bildes sind matt.	Das Bild bleibt grün; die Weißen werden reiner.	Intensiv violettblau.
Tolu'din (Para).	Roth, wenig wasserlöslich; das Bild wird im Waschen blässer.	Keine Veränderung.	Gelb.
Toluidin (Ortho).	Grün.	Keine Veränderung.	Lila etwas löslich.
Xylidin (Para).	Bläulich roth; dann bläulich grau; schwaches Bild; löslich.	Keine Veränderung.	Blass gelbroth; löslich.
Xylidin (käufliches).	Braungelb; wenig intensiv.	Blasslila, verblasst im Waschen.	Gelb.
a) Naphthylamin (Chlorhydrat).	Blaugrau.	Blau.	Keine Einwirkung.
b) Naphthylamin (Chlorhydrat).	Schwarz.	Braunschwarz.	Röthlich.
Schwefelsaures Dyphenylamin.	Dunkelgrün, dann blassgrün, gelblich.	Keine Einwirkung.	Braun.
Benzidin (Chlorhydrat).	Sehr intensives Blau.	Braungelb; wird im Waschen blau.	Gelb; merkbare Bleichung, wird im Waschen blau.
Tolidin (Chlorhydrat).	Intensives Blau.	Rothgelb; löslich.	Blassgelb.
Paraphenylen Diamin (Chlorhydrat).	Grün, dann blau, endlich schwarz; nach und nach blässer werdend.	Blassbraun.	Schwach rothgelb.
Metaphenylen Diamin (Chlorhydrat).	Hellbraun.	Rothbraun.	Hellgelb.
Toluilen Diamin (m) (Chlorhydrat).	Wenig intensives Braun.	Keine Einwirkung.	Gelblich.
Sulphophenyl äure.	Blassgelb.	Keine Einwirkung.	Sehr schwaches Grau.
Gaiacol.	Orange.	Keine Einwirkung.	Wenig intensives Grau.
Resorcin.	Blassgelb.	Wenig intensives Grau.	Grau.
Paramidophenol (Chlorhydrat oder Sulfat).	Braun (photographischer Ton).	Rothbraun.	Intensives Violett.
Orthoamidophenol (Chlorhydrat).	Gelb.	Wasserlösliches Roth.	Keine Einwirkung.
Protocatechinsäure.	Die Schwärzen kommen nicht, der Grund färbt sich lila; das Bild erscheint als verschleiertes Negativ.	Das Bild verschwindet.	Violettroth.
Phloroglucin.	Sehr blasses Gelb.	Das Bild verschwindet.	Keine Einwirkung.
Pyrogallol.	Intensives Violettschwarz.	Blassgelb.	Intensives Rothviolett.
Eikonogen.	Grünlich.	Braun.	Keine Einwirkung.
Amidobenzoesäure.	Hellgelb.	Rothgelb; im Wasser löslich.	Keine Einwirkung.

Digitized by Google

Die Bilder sind sehr verschiedenartig gefärbt, je nachdem man den einen oder den anderen Entwickler verwendet.

Die folgende, tabellarische Zusammenstellung zeigt summarisch die Färbungen, welche durch einige der hauptsächlichsten Entwickler sich bilden.

Es gibt etliche org. Substanzen, welche die Manganoxydsalze zu Oxydulsalzen reducieren, ohne eine Färbung zu bewirken. Diese letzteren, wie z. B. das Pyrocatechin, das Hydrochinon, die Chlorhydrate des Triamidophenol, das Diamidoresorcin etc., könnten daher keine Verwendung finden.

Wenn man nun zwei oder mehrere der in der Zusammenstellung angegebenen Reagentien combiniert, so wird es möglich, fertige Reactionen von einer Mittelstufe zu erhalten, welche im Verhältnis zur angewendeten Menge sich mehr oder weniger den Farben nähern wird, welche jedes einzelne geben würde, vorausgesetzt, dass die als Entwickler angewendeten Substanzen nicht eine auf die andere chemisch einwirken.

Die Beständigkeit der Bilder hängt hauptsächlich vom Entwickler und der mit demselben erhaltenen Farbe ab, und zwar ob dieselbe lichtempfindlich ist, da die auf diese Weise entstandenen Substanzen eine sehr verschiedenartige Zusammensetzung zeigen.

Die Bilder, welche beispielsweise mit Anilinsalzen entwickelt wurden, werden von den Sonnenstrahlen sehr rasch zerstört, während jene, welche mit salzsaurem Paramidophenol hergestellt wurden, eine außerordentliche Beständigkeit im Lichte zeigen.

Als Lumière einen Überschuss von salzsaurem Paramidophenol im Reagenzglase auf eine Lösung von milchsaurem Manganoxyd wirken ließen, erhielten sie eine braune Substanz, welche wenig löslich war, daher ausgewaschen und einer Analyse unterworfen werden konnte. Sie waren in der Lage zu constatieren, dass diese Substanz kein Mangan enthielt und dass seine Constitution rein org. Natur war.

Wenn man ein Spectrum auf gelatiniertes Papier projiciert, welches mit oxalsaurem Manganoxyd getränkt ist, so kann man beobachten, dass das Maximum der Reduction zwischen dem Gelb und Grün liegt, etwa zwischen den Buchstaben *D* und *E*.

Wenn die Exposition lange genug dauerte, so sieht man, dass der Eindruck sich nach und nach über das ganze sichtbare Spectrum ausdehnt. Die Curve des Actinismus coincidiert fast ganz mit jener der Lichtintensitäten, wobei nur zu bemerken ist, dass das Maximum der chemischen Einwirkung ein wenig gegen das mehr brechbare Ende des Spectrums verschoben ist und auf diese Art zwischen *D* und *E* zu liegen kommt.

Chrom.

Das Chrom findet sich in der Natur vorzüglich als Chromeisenstein Cr_2O_3FeO. Das Metall bildet ein hellgraues Pulver, welches sich leicht in Salzsäure löst.

Vom Chrom existieren Oxydul- oder Chromoverbindungen, Oxyd- oder Chromiverbindungen und Verbindungen der Chromsäure oder Chromate. Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt. Die Chromoverbindungen sind nicht beständig, sie gehen leicht in Chromiverbindungen über. Hieher gehören: $CrCl_2$, $Cr(OH)_2$, $CrSO_4$ etc.

Chromichlorid $CrCl_3$ bildet sich beim Glühen von Cr_2O_3 mit Kohle im Chlorstrome.

Chromihydroxyd $Cr(OH)_3$ wird aus den Lösungen der Chromoxydsalze durch Alkalien als graublauer Niederschlag gefällt, welcher sich in Kali- oder Natronlauge mit smaragdgrüner Farbe unter Bildung

Digitized by Google

von $CrO(ONa)$ löst; beim Kochen scheidet sich wieder $Cr(OH)_3$ aus, beim Glühen bildet dasselbe Chromoxyd Cr_2O_3:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = CrO(ONa) + 2H_2O$$
$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Das Chromhydroxyd besitzt sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften.

Chromoxyd Cr_2O_3 bildet ein grünes Pulver, welches beim Glühen von Chromtrioxyd CrO_3 oder Ammoniumbichromat entsteht $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = 4H_2O + N_2 + Cr_2O_3.$$

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren unlöslich. Es ertheilt Glasflüssen eine schöne, grüne Farbe und wird besonders in der Porzellanmalerei verwendet. Das sogenannte Guignets Grün, welches als Farbe Anwendung findet, entspricht der Formel $Cr_2O_3 2H_2O$.

Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3$ erhält man durch Auflösen des Hydrooxyds in Schwefelsäure; es krystallisiert mit $2H_2O$ und bildet violettblaue Krystalle, die sich im Wasser mit violetter Farbe lösen; die Lösung wird jedoch beim Erhitzen grün und beim Verdunsten erhält man eine grüne Masse. Mit Alkalimetallen bildet es die Chromalaune.

Kaliumchromalaun $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$ bildet dunkelviolette Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Theilen Wasser lösen. Er wirkt auf Gelatine außerordentlich gerbend und findet in der Chromatphotographie, sowie zur Härtung von Gelatine-Emulsionen Anwendung. Als Unterguß für Gelatinetrockenplatten kann man verwenden: 1 Th. Gelatine gelöst in 300 cm^3 Wasser, 5 cm^3 Chromalaunlösung 1 : 50.

Rhodanchrom $Cr(CNS)_2$ ist nach Speransky in wässriger Lösung lichtempfindlich, indem es seine Farbe ändert und erst nach dem Belichten mit Silbernitrat, Ammoniak und Schwefelammonium Niederschläge gibt; auch Kaliumchromsulfocyanat ändert nach dem Belichten sein chemisches und physikalisches Verhalten.

Chromsäureverbindungen.

Erhitzt man Chromoxyd Cr_2O_3 mit Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat, so erhält man eine gelbe Schmelze, die im Wasser löslich ist und chromsaures Kalium oder Kaliumchromat enthält. Chromate entstehen auch, wenn man eine alkalische Lösung des Chromhydrooxyds mit Br, Cl, Bleihyperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln erhitzt. Als Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller Chromverbindungen verwendet man das Kaliumdichromat oder rothe, chromsaure Kali $K_2Cr_2O_7$, welches im Großen aus Chromeisenstein dargestellt wird.

Digitized by Google

Die Chromate haben eine gelbe bis rothe Farbe. Außer den normalen gibt es noch basische, aber keine sauren Salze. Jene Salze, welche häufig so genannt werden, sind Dichromate und besitzen keinen freien Wasserstoff, z. B. $K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + CrO_3$. Die Chromsäure H_2CrO_4 ist nur in wässriger Lösung bekannt, beim Abdampfen krystallisiert Chromtrioxyd CrO_3 aus.

Chromtrioxyd CrO_3 erhält man, wenn man 300 *g* Kaliumdichromat mit 500 cm^3 Wasser und 420 cm^3 conc. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erhitzt und 12 Stunden stehen lässt, um das gebildete, saure Kaliumsalz auskrystallisieren zu lassen. Die Mutterlauge wird auf 80—90° erhitzt, 150 cm^3 Schwefelsäure und so viel Wasser zugesetzt, dass das zuerst ausgeschiedene CrO_3 gerade wieder gelöst wird. Nach 12 Stunden gießt man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen ab und erhält durch weiteres Eindampfen eine 2. und 3. Krystallisation. Die Krystalle lässt man abtropfen, trocknet sie auf einer porösen Platte und wäscht sie dann mit reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1·46) am Bimssteinfilter.

Chromtrioxyd bildet lange, scharlachrothe Krystalle, welche an der Luft zerfließen und im Wasser leicht löslich sind. Es wirkt stark oxydierend und zerstört organische Stoffe; die Lösung des Chromtrioxydes kann daher nicht durch Papier filtriert werden. Von allen reducierenden Körpern wird es leicht in Chromoxyd verwandelt.

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2S = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,S.$$

Starker Weingeist wirkt auf die trockene Verbindung reducierend, wobei Feuererscheinung auftritt. Erhitzt man CrO_3 mit Salzsäure, so wird Chlor frei und Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung.

$$CrO_3 + 6\,HCl = CrCl_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl.$$

Auf manche thierische Gewebe wirkt es einschrumpfend und erhärtend. Chromsäure härtet den Leim auch im Dunkeln.

Die Chromsäure findet bei einem Verfahren der Tiefätzung in Zink nach Mariot als Zusatz zur Gummichromatschichte Verwendung, ferner als Ätze (1 : 20) bei der Photozinkographie, wo der lithographische Stein durch eine Zinkplatte ersetzt wird etc.

Die Chromate: Kaliumchromat K_2CrO_4, Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$, Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$, Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ etc. Diese Salze sind für sich lichtbeständig; aber bei Gegenwart von org. Substanzen, wie Papier, Leim, Albumin, Gummi arabicum, Dextrin, Rohrzucker, Traubenzucker, Alkohol etc. tritt eine rasche Reduction derselben im Lichte ein; dabei ist eine Bräunung des Gemenges bemerkbar, indem chromsaures Chromoxyd $Cr_2O_3\,CrO_3 = 3\,CrO_2$ und schließlich reines Chromoxyd entsteht. Gleichzeitig tritt eine theilweise Oxydation der org. Substanzen ein. Dem Lichte ausgesetzte Chromatgelatine verliert ihre Löslichkeit im warmen Wasser, wie die Quellbarkeit im kalten Wasser und

Digitized by Google

erhält ferner die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten. Die Ursache des Unlöslichwerdens der belichteten Bichromatgelatine besteht in der Bildung von chromsaurem Chromoxyd.

Durch die Einwirkung des Lichtes wird das Kaliumbichromat in chromsaures Chromoxyd und Kaliummonochromat zersetzt, während gleichzeitig Sauerstoff abgespalten wird, der einen Theil der Gelatine oxydiert.

$$3\,K_2Cr_2O_7 = 3\,K_2CrO_4 + CrO_3Cr_2O_3 + O_3.$$

Das Kaliummonochromat würde schließlich in ähnlicher Weise zerlegt, doch ist es 20—50mal weniger empfindlich als das Kaliumdichromat.

Das bei der Belichtung von Kaliumbichromat und Gelatine entstehende, chromsaure Chromoxyd geht mit der unveränderten Gelatine eine unlösliche Verbindung ein, während die oxydierte org. Substanz, welche der Chromsäure den Sauerstoff entzog, sich nicht im unlöslichen Theil befindet. Das Lichtbild verhält sich einer Verbindung von Chromoxyd mit Gelatine gleich.

Die oxydierte org. Substanz, welche bei der Belichtung entsteht, dürfte wahrscheinlich dieselbe sein, welche entsteht, wenn man freie Chromsäure ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) auf Leim einwirken lässt. In letzterem Falle entsteht nämlich Ameisen-, Essig-, Valerian-, Benzoe-, Blausäure etc.

Gummi und Albumin mit Chromaten werden durch Belichtung im kalten Wasser unlöslich, Zucker schwerer löslich.

Glycerin mit Chromaten färbt sich im Lichte grün und dickt ein. Gummi, Zucker und Dextrin werden weniger hygroskopisch. Gummi bildet nach der Belichtung gummisaures oder wahrscheinlich metagummisaures Chromoxyd. Die Monochromate der fixen Alkalien, sowie des Magnesiums mit Gelatine, Zucker etc. gemengt, sind sehr wenig lichtempfindlich, daher das Abstumpfen der Kaliumchromatlösung mit Soda für Sensibilisierungsbäder einer Verdünnung mit Wasser gleich kommt.

Eine neuartige Verwendung fanden die Chromate als Zusatz zu Copierpapieren. Verfasser publicierte die Anwendung der Bichromate als Zusatz zur Präparation von Platinpapieren.[1]) Auf 12 cm^3 der Präparationslösung kommen 0·1—0·8 einer Ammoniumbichromatlösung, wodurch Brillanz bis Härte des Bildes erreicht werden kann.

Ein vollständig neues Princip wurde durch Einverleibung der Chromate und ähnlich wirkenden Stoffe in die Präparation der lichtempfindlichen Silbercopierpapiere zur Anwendung gebracht. Man erhält dadurch Copierpapiere, welche selbst von ganz dünnen Negativen noch brillante Copien geben. Dieses Princip wurde

[1]) A. Lainer: Präparation von Platinpapieren für kalte Entwicklung und die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel. (Phot. Corr. 1894.)

Digitized by Google

in den patentierten und im Handel befindlichen Rembrandt-Celloidinpapieren,[1]) welche in mehreren Abstufungen für verschieden flaue Negative fabriciert werden, verwertet.[2])

Die Chromate können auch für Zwecke der Abschwächung von Silbercopien verwendet werden, doch kann der Effect dieser Abschwächung nicht derselbe sein, als wenn die Salze den Papieren einverleibt sind, — indem nur bei Erlangung kräftiger Tiefen das Abschwächen Erfolg bringen kann.

Am besten werden gewisse Übelstände der Abschwächung von Silbercopien vermindert, wenn man die Abschwächung vor der Goldtonung vornimmt,[3]) wobei die Verwendung des gemischten Ton- und Fixierbades vorausgesetzt wird. Der Vorgang hierbei ist folgender: Wenige Secunden, nachdem die Copie in das gemischte Ton- und Fixierbad gebracht wurde, sieht man, ob dieselbe abgeschwächt werden soll oder nicht. In ersterem Falle legt man die Copie in eine Tasse mit Brunnenwasser und nach erfolgtem Abspülen in das Abschwächungsbad. Da eine merkliche Goldtonung noch nicht stattgefunden hatte, so geht die Abschwächung selbst in sehr verdünnten Lösungen leicht und sicher vor sich. Nachdem die Abschwächung genügend fortgeschritten ist, wird die Copie abermals abgespült und im gemischten Ton- und Fixierbad fertig getont. Die Goldtonung geht nun zwar langsam vor sich, erreicht aber bei kräftigen Copien ebenfalls alle Töne bis in das Blau.

Der beschriebene Vorgang ist einfach und bewährt sich in allen Fällen, insoferne auch die folgenden Momente berücksichtigt werden.

Die Abschwächung führt stets nur bei Einhaltung gewisser Vorbedingungen zum Ziele. Die befriedigendste Wirkung erhält man, wenn die vorliegende Copie mit einem dem Negativ angepassten Papiere copiert wurde und das Abschwächen hauptsächlich den Fehler des Übercopierens zu corrigieren hat. Mit Ausnahme bei Porträtaufnahmen kleinen Formates werden wohl auch partielle Abschwächungen in vereinzelten Fällen mit Erfolg angewendet werden können, doch wird man vortheilhafter und sicherer einerseits mittelst Retouche durch Deckung mit Farbe, Mattlack etc. die gewünschte Correctur anstreben, und andererseits durch die Wahl eines für das Negativ passend graduierten Copierpapieres brillante Copien zu erreichen suchen.

Der Abdruck von einem brillanten Negativ wird sich bei der eventuell nöthigen Abschwächung günstig verhalten; es resultiert ein gutes Bild. Der Abdruck von einem flauen Negativ wird durch die Abschwächung nicht nennenswert verbessert; es resultiert ein dünnes Bild, welches sich schlecht tont und endlich doch als unbrauchbar bezeichnet werden muss; daher soll vor allem ein entsprechendes Copierpapier mit kürzerer Gradation, wie z. B. manche Aristopapiere oder das für solche Zwecke in den Handel gebrachte Rembrandt-Celloidinpapier (Nr. 1—3), gewählt werden. Hat man damit einen brillanten Abdruck erreicht, so kann durch die Abschwächung nicht nur eine Übercopierung corrigiert werden, sondern die angestrebte, höhere Brillanz und größere Plastik wird damit noch gefördert, da die kräftigen Tiefen und Mitteltöne nicht zu sehr leiden, während die Lichter um so effectvoller hervortreten.

---

[1]) Österreichisches Patent der Vindobona-Celloidinpapier-Fabrik vom 28. Febr. 1895. Deutsches Reichspatent vom 13. März 1895.

[2]) Die färbigen Papiere entfärben sich sofort im Fixierbade; letzteres zeigt nach längerem Gebrauche eine grünliche Färbung, womit das reducierte Chromatsalz angezeigt wird. Man erhält nach der Patentbeschreibung derartige Emulsionspapiere mit kurzer Gradation durch Einverleibung von Dichromaten in die Emulsion. Valenta hat nach dem Erscheinen dieser Papiere derartige Recepte versucht und publiciert. (Phot. Corr. August 1895.)

[3]) A. Lainer: Über das Abschwächen von Silbercopien, speciell die Abschwächung von der Goldtonung.

Digitized by Google

Die in Punkt 3 angegebenen Fehlererscheinungen werden bei Anwendung der Abschwächung vor der vollendeten Goldtonung ohne weiters vermieden, da nach erfolgter Abschwächung die Goldtonung allmählich, aber gleichmäßig fortschreitet; ebenso wird in diesem Falle das allgemeine Aussehen der Copie wenig oder fast nicht leiden, wenn man den Abschwächer richtig dosiert.

Von den bekannten Abschwächungsmitteln leistet rothes Blutlaugensalz und Fixiernatron recht gute Dienste. Jedoch kann auch die Abschwächungslösung mit einem Bichromat und Fixiernatron verwendet werden. Nur muss bei dem von mir beschriebenen Vorgang der Abschwächung vor der Tonung das Quantum des Bichromates sehr gering genommen werden,[1]) da bei einer zu rapiden Abschwächung die zarten Töne des Bildes verloren gehen und eine unschöne Kornbildung auftritt. Ich verwende statt des Ammoniumbichromates 1 : 100 die Auflösung von 1 *g* Kaliumbichromat in 800 *cm*³ Wasser, und setze auf je 100 *cm*³ Fixiernatronlösung 1 : 10, 1—2 *cm*³ Kaliumbichromat 1 : 800.

Diese Abschwächungslösung sieht hellgelb gefärbt aus und wirkt bereits innerhalb 1—2 Minuten sichtlich abschwächend. Bei total verbrannten, vollkommen bronzierten Copien kann der Bichromatzusatz auf 5—6 *cm*³ vermehrt werden und die Copie wird trotz der enormen Übercopierung gerettet werden; bei Einhaltung des beschriebenen Vorganges dürften in Zukunft die durch Übercopieren verdorbenen Copien sehr vermindert werden. Diese Methode der Abschwächung ist auch für die Herstellung von Diapositiven etc., wo das Nachschauen im Copierrahmen Schwierigkeiten bietet, sehr verwendbar; man achte stets darauf, nicht zu kurz zu copieren, da der gegentheilige Fehler leicht behoben werden kann.

Kaliumchromat K_2CrO_4 bildet sich aus dem Dichromat $K_2Cr_2O_7$ durch Zufügung von Kalilauge oder Kaliumcarbonat bis die Lösung gelb geworden ist und alkalisch reagiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + H_2O.$$

Beim Eindampfen erhält man citronengelbe Krystalle, welche im Wasser leicht löslich sind, ca. 1 : 16; die Lösung ist intensiv gelb und reagiert stark alkalisch. Durch Glühen wird Kaliumchromat geschmolzen, aber nicht zersetzt. Im Alkohol ist es unlöslich; es ist wie alle löslichen Chromsalze giftig. Das Salz ist nicht sehr beständig, da sich schon die wässrige Lösung beim Verdampfen zum Theil zersetzt, wobei sich etwas Dichromat bildet; von allen Säuren, selbst von Kohlendioxyd wird es unter Bildung von $K_2Cr_2O_7$ verändert. Das Salz kommt im Handel häufig mit K_2SO_4 oder K_2CO_3 verunreinigt vor.

Die Monochromate der Alkalien haben die Eigenschaft, auch nach längerem Liegen der Chromatgelatine im Dunkeln, die Löslichkeit der Gelatine nicht zu beeinträchtigen; ebensowenig beim Liegen an feuchter oder heißer Luft; leider sind aber Gemenge von K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 mit Gelatine nicht besonders lichtempfindlich. Durch Einwirkung von Dämpfen der Essigsäure können derartig präparierte Platten selbst nach wochenlanger Aufbewahrung im Dunkeln licht-

[1]) Pabst (Phot. Corr. 1895, S. 384) hat Bichromatlösungen zum Abschwächen eingeführt und sie zum Abschwächen vergoldeter Abdrücke empfohlen: 100 *cm*³ Wasser, 10 *g* Fixiernatron, 2 *cm*³ Ammoniumbichromat 1 : 100. Noch besser wirkt für Celloidin- und Albuminpapiere nach Pabst folgende Mischung: 100 *cm*³ Wasser, 2 *g* Rhodanammonium, 1 *g* Kaliummonochromat, welche dem gewöhnlichen Fixierbade im Verhältnisse 1—5 : 100 zugesetzt wird.

Digitized by Google

empfindlich gemacht werden, wobei unter Bildung von Bichromat und essigsaurem Kalium die hellgelbe Farbe der Schichte in eine rothgelbe übergeht; die entstehende Klebrigkeit verliert sich nach einer Stunde.

Kaliumdichromat oder **rothes chromsaures Kalium** $K_2Cr_2O_7$, unrichtig auch saures, chromsaures Kalium genannt, wird aus fein gepulvertem Chromeisenstein durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat bei Zutritt der Luft, Auslaugen der Schmelze und Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure erhalten:

$$Cr_2O_3FeO + 4K_2CO_3 + O_7 = Fe_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 4CO_2$$
$$2K_2CrO_4 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O + K_2Cr_2O_7.$$

Durch Abdampfen der Lösung erhält man große, rothe Krystalle, die beim Erhitzen unzersetzt schmelzen. In 100 Th. kaltem Wasser von 10° C. lösen sich 8·5 Th. $K_2Cr_2O_7$, bei 100° lösen sich 102 Th. des Salzes. Durch Zusatz von Alkohol fällt das Salz heraus und löst sich erst wieder beim Verdünnen mit Wasser. Das Salz ist luftbeständig, reagiert sauer, schmeckt kühlend bitter und metallisch, ist unlöslich im Alkohol; es ist sehr giftig. Im Handel kommt es gewöhnlich fast chemisch rein vor und selbst ein geringer Sulfatgehalt wirkt in der Chromatphotographie nicht störend.

Mit Schwefelsäure erhitzt, verwandelt es sich in Kaliumchromsulfat unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Es wird daher als Oxydationsmittel verwendet; photographische Glasplatten können in diese Lösung, statt in Salpetersäure, behufs Reinigung gelegt werden; ferner dient diese Lösung auch zur Füllung galvanischer Elemente, jedoch ist Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7$ in diesem Falle vorzuziehen, da der entstehende Natriumchromalaun im Wasser leicht löslich ist.

Das doppeltchromsaure Kalium ist sehr giftig. Nach Dr. Richardson unterscheidet man 2 Typen von Erkrankungen durch das Dichromat. Die eine, weniger gefährliche, wird durch kalte Chromatlösungen hervorgerufen; dieselben erzeugen in der kleinsten Wunde Eiterungen, die zuweilen bis auf den Knochen eindringen. Die Dichromatlösung erzeugt in der Wunde einen stechenden Schmerz; man muss sofort die Wunde auswaschen und schließlich aussaugen eventuell in warmem Wasser baden oder mit sehr verdünntem Ammoniak waschen und bei Entzündungen Breiumschläge machen. Warme Dichromatlösungen erzeugen oft erst nach Wochen, Monaten und Jahren chronische Vergiftungen, welche sich durch ein starkes Jucken zwischen den Fingern und Bildung kleiner Wasserbläschen kennzeichnet; allmählich tritt Eiterung ein, die Haut vertrocknet und wird wie braunes Leder; das Jucken wird unerträglich. Es gibt kein sicheres Hilfsmittel. Man hüte sich vor warmen Chromatlösungen, arbeite mit Gummihandschuhen, wäscht die Hände nach jeder Operation mit Carbolseife. Nicht alle Personen zeigen dieselbe Disposition zur Chromkrankheit.[1]) Dr. Richardson empfiehlt bei dieser Krankheit nachts die Finger mit Quecksilbersalzen einzureiben und bei Tag in folgender Lösung zu

[1]) British Journal of Phot. 1890, S. 386. Phot. Wochenbl. 1890, S. 241.

Digitized by Google

baden: 150 cm^3 Alkohol, 3 g kryst. Carbolsäure, 15 cm^3 Glycerin. In schlimmen Fällen verwendet man Bleiwasser unter Glycerinzusatz an.

Kaliumtrichromat $K_2Cr_3O_{10}$ ist in der Photographie nicht anwendbar, ebenso das **Kaliumtetrachromat** $K_2Cr_4O_{13}$. Ersteres erhält man durch Eindampfen von $K_2Cr_2O_7$ mit HNO_3 oder CrO_3.

Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10\,H_2O$ ist dem Kalisalze ähnlich, aber schwer rein zu erhalten; es krystallisiert schwerer als das Kalisalz.

Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$ krystallisiert in dünnen zerfließlichen Prismen.

Husnik verwendet dieses Salz in der Chromatphotographie, da es billiger ist, als das Kalisalz und sich durch große Löslichkeit (1 : 2) auszeichnet. Man braucht, um gleiche Wirkung wie mit dem Kalisalz zu erzielen, weniger vom Natronsalz, da letzteres ein kleineres Moleculargewicht besitzt; jedoch ist zu beachten, dass das käufliche doppeltchromsaure Natrium immer wasserhaltig ist.

Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ erhält man durch Eindampfen einer Lösung des Trioxydes mit überschüssigem Ammoniak unter 60°, als citronengelbe Nadeln, welche leicht im Wasser löslich sind, alkalisch reagieren und NH_3 abgeben. Das Ammon ist an die Chromsäure sehr lose gebunden; es entweicht auch während der Belichtung unter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd.

Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ bildet sich, wenn man zu Ammoniak die entsprechende Menge CrO_3 setzt. Beim Abdampfen bilden sich gelbrothe Krystalle, welche luftbeständig sind. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in N, H_2O und Cr_2O_3. 1 Th. des Salzes löst sich in 4 Th. Wasser. Das Ammoniumdichromat wird bei Gegenwart org. Substanzen durch die Einwirkung des Lichtes anfangs gleichfalls unter Bildung von Monochromat und chromsaures Chromoxyd zerlegt; das entstandene Ammoniummonochromat aber ist in Verbindung mit Gelatine ebenso lichtempfindlich wie das Bichromat; bei genügend langer Lichtwirkung wird alle Chromsäure zu Chromoxyd reduciert und das Ammoniak entweicht. Man erhält unlöslichere und intensivere Platten als mit $K_2Cr_2O_7$.

Für Lichtdruck wird folgende lichtempfindliche Mischung verwendet: 240 cm^3 Wasser, 30 g mittelweiche Gelatine, 3 Tropfen Chromalaunlösung (kaltgesättigt), 120 cm^3 Kaliumbichromatlösung (1 : 15). Per Platte 26 × 31 kommen je 30 cm^3 der Mischung. Für Strichreproductionen und flaue Negative wird ein Viertel oder die Hälfte der Kaliumbichromatlösung durch das gleiche Quantum Ammoniumbichromatlösung ersetzt. (Trocknen bei 50—60° R.)

Ätzflüssigkeit (Feuchtwasser): 700 cm^3 dickes Glycerin, 150 cm^3 Wasser, 12 g Fixiernatron, 50 Ammoniak (0·91).

Vorpräparation: 600 cm^3 dünnes Bier, 60 g Kaliwasserglas, 2—3 g festes Ätznatron werden gemischt und filtriert. Die damit überzogenen Platten bleiben mindestens 10 St. stehen und werden dann im kalten Wasser gewaschen.

12 Th. Ammoniumbichromat sind mit 15 Th. Kaliumbichromat äquivalent, da aber bei der Belichtung die doppelte Menge Chromsäure gegenüber des $K_2Cr_2O_7$ reduciert werden kann, so sollten

Digitized by Google

6 Th. Ammoniumbichromat imstande sein, 15 Th. $K_2Cr_2O_7$ zu ersetzen; in der Praxis resultiert jedoch nur das Verhältnis 2:3, so dass 2 Th. des Ammonsalzes die gleiche Empfindlichkeit im Lichte und denselben Unlöslichkeitsgrad bei gleicher Lichtwirkung erzeugen, weil die Exposition nie bis über eine gewisse Zeit ausgedehnt wird.

Die mit Ammonsalzen chromierten, photographischen Schichten sind leichter zersetzlich, als die mit dem Kalisalz sensibilisierten.

Ammoniumbichromat ist in wässrigem Alkohol viel löslicher als das Kalisalz, daher den Ammoniumchromatbädern viel mehr Weingeist zugesetzt werden kann, ohne Abscheidung zu erhalten.

Ammoniumbichromat findet Anwendung bei den verschiedenen photographischen Druckverfahren, in der Photogravure, bei Chromatgummischichten, bei Einstaubrecepten, in der Photolithographie, Photoplastik etc. Im Pigmentdruck zeigt es keine Vorzüge.

Ammoniumkaliumchromat erhält man aus einer Lösung von Kaliumdichromat durch Zusatz von Ammoniak, bis hellgelbe Färbung entsteht:

$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_3 + H_2O = K_2CrO_4(NH_4)_2CrO_4.$$

In der Kälte scheiden sich aus der Lösung gelbe, leicht lösliche Nadeln aus, welche an der Luft Ammoniak abgeben und dabei roth werden.

Das Ammoniumchromat ist das alleinige Monochromat, welches sehr lichtempfindlich ist und dennoch die Haltbarkeit, gemengt mit Gelatine, mit den anderen Monochromaten theilt; deshalb ist der Zusatz von Ammoniak zum Kaliumbichromat besonders beim Lichtdruck, in der Photogalvanographie, Photolithographie mit Vortheil angewendet worden, da derart präparierte Schichten sich länger im Dunkeln aufbewahren lassen und ihre Empfindlichkeit länger bewahren, als ohne Ammon.[1]) Beim Copieren contrastiert das entstehende Braun stark zu dem Hellgelb, ohne dass dies auf eine höhere Lichtempfindlichkeit zurückzuführen wäre. Zum Kohledruck ist es nicht anwendbar, da es stark alkalisch reagiert, dünne Gelatineschichten angreift und das Bild körnig und netzartig macht; aber ein geringer Zusatz von Ammoniak zur Kaliumbichromatlösung, ohne eine vollständige Neutralisation anzustreben, wirkt auch hier günstig. Beim Lichtdruck und der Photogalvanographie schadet ein Überschuss von Ammoniak im Ammoniumkaliumchromatbad nicht.

Lithiumammoniumchromat bildet luftbeständige, rothbraune Nadeln; es wirkt in der Chromatphotographie ähnlich dem Kaliumbichromat.

---

[1]) Photolithographisches Sensibilisierungsbad: 2000 *cm*³ Wasser, 100 *g* $K_2Cr_2O_7$, Ätzammoniak bis zur lichtgelben Färbung. — Bei albuminhaltigen Umdruckpapieren: 100 *g* $K_2Cr_2O_7$, 1600 *cm*³ Wasser, 400 *cm*³ Alkohol und Ammoniak bis zur lichtgelben Färbung. Umdruckpapier: 1000 *cm* Wasser, 25 *g* Gelatine; davon 1 *cm*³ auf je 10 *cm*³ Papierfläche.

Digitized by Google

Calciumchromat und Baryumchromat (gelbes Ultramarin) werden als Pigmentfarben verwendet. Das basische Salz $2Zn_2(OH)_2.CrO_4 + H_2O$ bildet das Zinkgelb; basisches Cadmiumchromat $Cd_3(OH)_2CrO_4$.

Magnesiumammoniumchromat verliert weniger leicht Ammoniak als das Kaliumammoniumsalz.

Bleichromat $PbCrO_4$ erhält man durch Fällen einer Bleisalzlösung mit $K_2Cr_2O_7$ als einen gelben Niederschlag (Chromgelb); unlöslich im Wasser, leicht löslich in Salpetersäure und Kalilauge. Basisches Bleichromat (Chromorange), Chromgelb und Pariserblau gemischt geben Permanentgrün.

Bleidichromat $PbCr_2O_7$ bildet das Chromroth oder Chromzinnober.

Silberchromat Ag_2CrO_4 erhält man durch Zusatz einer verdünnten Kaliumchromatlösung zu einer concentrierten Silbernitratlösung als braunen Niederschlag; es ist unlöslich im Wasser, löslich in Salpetersäure und Ammoniak ($Ag_2CrO_4 + 4NH_3$) und den Alkalichromaten. Es ist nicht lichtbeständig.

Silberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ entsteht, wenn man eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in concentrierte Silberlösung tropft, als scharlachrother Niederschlag; derselbe ist im Wasser etwas löslich.

Mercurochromat Hg_2CrO_4 ist ein schön rother, krystallinischer Niederschlag, den man durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zu überschüssigem $HgNO_3$ erhält. Mit org. Substanzen gemengt ist es ziemlich lichtempfindlich.

Chromsaures Chlorkalium erhält man aus $K_2Cr_2O_7$ und Salzsäure. Mit Gelatine zersetzt es sich rasch unter Reduction zu Chromoxyd.

Ferrichromat $Fe_2(CrO_4)_3$ erhält man durch Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit heiß gesättigter Lösung von $K_2Cr_2O_7$ als feuriggelben Niederschlag.

Chromichromat $Cr_2O_3.CrO_3 = 3CrO_2$. Diese Verbindung wird auch Chromdioxyd oder Chromperoxyd genannt; sie bildet sich, wie schon erwähnt, bei der Belichtung lichtempfindlicher Chromatschichten, ferner beim gelinden Erhitzen von Chrominitrat, sowie durch Fällen eines Chromisalzes mit einem löslichen Chromat, z. B. beim Fällen von Chromalaun mit Kaliumchromat, es entsteht ferner bei der Desoxydation von Chromsäure durch schweflige Säure, beim Erhitzen für sich oder mit Chromoxyd. Es ist sehr unbeständig. Alkalien und Säuren zersetzen es in Chromsäure und Chromoxyd und selbst längeres Waschen mit destilliertem Wasser genügt zur allmählichen, aber vollständigen Entfernung der Chromsäure unter Rücklassung von Chromoxyd; kalkhaltiges Brunnenwasser beschleunigt die Spaltung sehr. Versetzt man K_2CrO_4 mit $FeSO_4$ oder Pyrogallussäure, so fällt ebenfalls Chromichromat nieder.

Chlorchromsäure wurde zur Herstellung des Chromchloridlichtes verwendet. Lässt man nämlich Wasserstoffgas über flüssige und erwärmte Chlorchromsäure streichen, entzündet es und leitet in die Flamme einen Strom von Sauerstoffgas, so erhält man ein sehr actinisches Licht, welches an Wirksamkeit dem Magnesiumlicht gleichkommt. Es entwickeln sich bei der Verbrennung Salzsäuredämpfe.

Chromsulfid Cr_2S_3 erhält man beim Erhitzen von Chrom mit Schwefel; es bildet ein grauschwarzes, glänzendes Pulver. Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung nicht, da durch Fällung der Chromsalze mit $(NH_4)_2S$ das Hydroxyd abgeschieden wird:

$$Cr_2Cl_6 + 3(NH_4)_2 + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Digitized by Google

Eigenschaften der Chromatgelatine.[1])

Eine mit $K_2Cr_2O_7$ versetzte Leimlösung enthält das Salz so vertheilt, dass sie auf Glas ohne Krystallisationen zu bilden als durchsichtige Schichte bei einer Temperatur von 20—25° C. eintrocknet. Gute Gelatine vermag, wenn sie das 6—10fache ihres Gewichtes an kaltem Wasser aufnimmt, im Maximum 0·3—0·4 Th. ihres eigenen Gewichtes $K_2Cr_2O_7$ zu ertragen. Ammoniumbichromat kann $^1/_3$—$^1/_4$ Th. mehr als $K_2Cr_2O_7$ zugesetzt werden. Beim Trocknen unter gutem Luftzug und 40—50° C. kann der Gelatine etwa das doppelte Quantum $K_2Cr_2O_7$ zugesetzt werden.

Beim Auftragen auf Papier kann man 0·6—0·7 Th. $K_2Cr_2O_7$ vom Gewichte der Gelatine nehmen.

Beim längeren Kochen der Leimchromatmasse wird diese dickflüssig, quillt nach dem Trocknen nur schwer auf und hat die Löslichkeit im heißen Wasser zum größten Theil verloren.

Viel Chromat erzeugt gekörnte, wenig, mehr glatte Schichten; hohe, wie auch zu niedere Temperaturen machen beim Trocknen die Leimchromatschichte kornlos; Zusätze, welche, wie Essigsäure $CaCl_2$ den Leim flüssig erhalten, begünstigen die Kornbildung. Sehr concentrierte Leimlösungen oder dicke Schichten liefern rauhes Druckkorn (Lichtdruck). Ältere Platten geben ein feineres Korn als frische, ebenso das Exponieren in der Sonne, gegenüber dem im zerstreuten Lichte. Rascher Luftzutritt gibt ebenfalls mehr Kornbildung.

Im Pigmentdrucke geben schwache Chromatbäder keine Halbtöne, zu starke dagegen geben Netzbildung; für flaue Negative empfehlen sich daher dünnere Bäder (1—2%), für dichte Negative stärkere Chromatbäder (5—6%).

Chromatleim verliert bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem, gelatinierten Zustande nach einigen Tagen seine Löslichkeit in heißem Wasser. Es geben daher sensibilisierte Pigmentpapiere, welche lange feucht blieben, schlechte Bilder. Sie sollen unterhalb 6 bis 8 Stunden trocknen und das Haarhygrometer darf im Trockenzimmer nicht mehr als 60—70° zeigen, sonst müssten bei Photoreliefdruck- und photogalvanischen Platten Trockenmittel z. B. $CaCl_2$ oder H_2SO_4 verwendet werden. Dickere Leimschichten brauchen circa 24 Stunden. Bei Lichtdruckplatten ist das Aufquellungsvermögen Hauptsache und dieses geht nicht in selbem Maße verloren, wie die Löslichkeit in heißem Wasser; eine photogalvanische Platte soll jedoch nicht über 24 Stunden feucht bleiben.

Lufttrockener Chromatleim wird im Dunkeln nach circa 8 Tagen unlöslich, oft aber schon früher; Luftfeuchtigkeit wirkt ebenfalls schädlich. Bei längerem Erhitzen auf 100° wird er in

[1]) Dr. J. M. Eder: Über die Reactionen der Chromsäure und der Chromate etc.

Digitized by Google

heißem Wasser unlöslich. Beim Trocknen der Lichtdruckplatten soll die Temperatur 60° C. nicht übersteigen. Bei zu raschem Trocknen bilden sich Zonen. Die Oberfläche der Platte erscheint matt. Bei 55° C. brauchen die Platten circa 3—10 Stunden, je nach der Dicke derselben.

Die Lichtempfindlichkeit wässriger Chromatgelatine ist sehr gering, sie wird erst nach tagelanger Belichtung gebräunt, das gelatinierte Gemenge ist wesentlich empfindlicher; lufttrockene Schichten bräunen sich schon nach einigen Minuten, und zwar umso rascher, je mehr $K_2Cr_2O_7$ sie enthalten. Die lufttrockenen Schichten enthalten noch etwa 17% Wasser. Luftfeuchte Chromatgelatine, die also längere Zeit in einem feuchten Raume war, ist empfindlicher als lufttrockene (Eder), daher empfiehlt es sich, die sensibilisierte Chromatgelatine an einem trockenen Orte aufzubewahren, vor dem Belichten aber in eine feuchte Atmosphäre zu bringen.

Die Temperatur ist auf die Lichtempfindlichkeit von geringem Einflusse.

Beginnende Unlöslichkeit der Chromatgelatine übt einen befördernden Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit, daher sind auch chromierte Pigmentschichten nach 3 Tagen empfindlicher als unmittelbar nach dem Trocknen, da sich bereits im Dunkeln etwas CrO_3 in Cr_2O_3 verwandelte. Die auf verschiedene Weise hervorgerufene, beginnende Unlöslichkeit, z. B. durch Zusatz von Chromalaun, Alaun, Tannin, Gallussäure etc., erhöht die Lichtempfindlichkeit, aber die Haltbarkeit der Schichten wird geringer, daher sich diese Thatsache nicht gut praktisch verwerten lässt.

Die Chromatgelatine wird beim Lichtdruck mit Zusatz von etwas Chromalaun[1]) empfohlen, um die Gelatine consistenter und widerstandsfähiger gegen mechanischen Druck und Reibung zu machen. Werden Lichtdruckplatten mit Chromalaunlösung beschrieben, so nehmen sie an diesen Stellen Schwärze an. Der Nachtheil des Zusatzes besteht in der geringen Haltbarkeit der Chromatgelatine, da sie rasch ganz unlöslich wird.

Alte Chrombäder färben sich nach mehrmaligem Gebrauch braun unter Bildung von Cr_2O_3; darin sensibilisierte Pigmentpapiere werden unlöslich oder schwer löslich.

Gewöhnlicher Alaun wirkt ähnlich dem Chromalaun, doch weniger energisch.

Harze machen Chromatgelatine härter und widerstandsfähiger.

Chlorcalcium verhindert das vollständige Austrocknen und Abspringen.

Weingeist in den Chromatschichten für Lichtdruck bewirkt rascheres Trocknen und gekörnte Schichten. Lichtdruckplatten, nach dem Belichten und vor dem Auswässern in Alkohol getaucht, werden widerstandsfähiger gegen Farbwalze und Waschungen.

---

[1]) Albert A.: Phot. Corresp. 1887, S. 193.

Digitized by Google

Durch die Belichtung wird Chromatgelatine unlöslich,[1]) indem Chromsäure zu Chromoxyd reduciert wird. Wie die Belichtung wirken aber auch reducierende Körper, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Verbrennungsproducte des Leuchtgases auf Chromsäure, sie erzeugen also auch indirect Unlöslichkeit der Chromatgelatine, da das entstandene Cr_2O_3 die Unlöslichkeit der Chromatgelatine verursacht.

Kurz belichtete Chromatgelatine quillt in kaltem Wasser nicht mehr auf, aber noch in 30° warmem; länger belichtete Stellen quellen erst bei 100° auf, ohne sich zu lösen und erst beim fortgesetzten Digerieren bei der erwähnten Temperatur kann man die Lösung bewerkstelligen. Übrigens muss das Chromatgelatinebild schon lange belichtet sein, wenn es 5 Minuten lang dem kochenden Wasser widersteht, aber bei tagelanger Belichtung kann man stundenlang mit Wasser kochen, bevor das Anschwellen erfolgt, und noch viel später erfolgt die Lösung.

Das Entwickeln der Kohlebilder geschieht mit Wasser von 40—50° C. oder von 30—40° C.

Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chromatgelatine mehr oder weniger lösend. Ammoniak löst rasch die Chromsäure, das grüne Chromoxyd bleibt zurück. Ammonzusatz zum Entwicklungswasser macht die Entwicklung der Pigmentbilder rascher beenden und wurde zum Aufhellen von Lichtdruckplatten empfohlen. Bei flauen Lichtdruckplatten erhält man noch kräftige Abdrücke, wenn sie einer kurzen Einwirkung von Ammon ausgesetzt werden.

Ammoniumcarbonat wirkt ähnlich, aber langsamer als Ätzammon.

Natrium- und Kaliumcarbonat entziehen ebenfalls Chromsäure; wirken aber energischer lösend auf die Gelatine als Ammoniak. Natriumcarbonat in der Lösung 3:100 dient zum Aufhellen verschleierter Kohlebilder.

Ätznatron oder Ätzkali wirken zerstörend auf die belichteten Chromatschichten und können daher zum Reinigen alter Lichtdruckplatten verwendet werden.

Borax, Chlornatrium wirken schwach lösend. Cyankalium wirkt rascher als Natriumcarbonat.

Zu concentrierte, alkalische Entwicklungsflüssigkeiten erzeugen an den Leimbildern Runzeln und machen sie körnig.

Verdünnte Säuren (1%) werden zum Entwickeln der Chromatbilder empfohlen, besonders Schwefel- oder Salzsäure, wenn sich Pigmentbilder schwierig entwickeln. Verdünnte Salpetersäure (1:6) auf eine Lichtdruckplatte gepinselt, vermindert das Relief und befördert das Kommen der feinsten Details, wenn aber die Säure auf die belichteten Stellen einwirkt, so werden selbe ebenfalls angegriffen, mehr weniger gelöst und somit die Details zerstört.

Die Bichromate der Alkalien, ferner Alaun, Metallsalze, besonders die löslichen Chloride (Fe, Cu, Hg) befördern die Annahme der Farbe auf damit befeuchteten Druckplatten, während Pottasche, Borax und Cyankalium klärend wirken (bei zu großer Concentration lösend), ebenso Ammoniak, Wein-, Citronen-, Oxal-, Phosphor- und Carbolsäure.

Natriumacetat, Natriumhyposulfit, Chlorcalcium, Chlorzink, Chlornatrium und Chlormagnesium erhalten die Platten nach dem Druck feucht, ohne dass sie klebrig werden oder verfaulen. Beim Schnellpressendruck genügen die

[1]) Diese Eigenschaft findet auch eine interessante Anwendung zur Herstellung von Duplicat-Negativen. (Phot. Corr., 1888, S. 476.)

Digitized by Google

Salze allein nicht und muss Glycerin nebst jenen angewendet werden; zu concentrierte Salzlösungen machen die Schichten mürbe. Ammoniak im Feuchtwasser wirkt günstig, Calciumchlorid dagegen nicht.

Mineralsäuren sind in der Chromatlösung nicht anwendbar, da sie Chromsäure in Freiheit setzen; Essigsäure aber macht die Lösung sauer ohne CrO_3 auszuscheiden; sie verwandelt nur Monochromat in Dichromat. Der Zusatz der Essigsäure würde daher die vollständige Ausnützung der Chromsäure des Kaliumbichromats gestatten, indem das bei der Lichtwirkung entstandene Monochromat wieder in Bichromat übergeht, bis schließlich die gesammte Chromsäure reduciert ist. Der Zusatz der Essigsäure zur Chromatgelatine wurde in neuerer Zeit empfohlen, da sie eine sehr feine Körnung der Schichte gibt und andererseits die Lösung der unzersetzten Gelatine in heißem Wasser erleichtert. Die Haltbarkeit der Platten ist jedoch geringer, als bei den mit ammoniakalischer Chromatlösung erzeugten Schichten. Im Kohledruck ist das essigsaure Chromatbad nicht anwendbar, wegen der zu großen Löslichkeit der Schichte.

Die Chromatphotographie.

I. Kaliumbichromat und Papier.

Belichtet man gutes, stark geleimtes Maschinenpapier, welches $^1/_2$—1 Minute auf einer Kaliumbichromatlösung[1]) durch Schwimmenlassen sensibilisiert und hierauf getrocknet wurde, unter einem Positiv oder einem Negativ, so werden die gedeckten Stellen unverändertes Chromsalz enthalten; während die belichteten Stellen infolge Bildung von Chromdioxyd braun oder bei andauerndem Copieren grün erscheinen. Man kann nun entweder 1. das unveränderte Chromatsalz oder 2. das braune Bild, bestehend aus Chromdioxyd, durch verschiedene Processe kräftig sichtbar machen und fixieren.

1. *a*) Legt man die schwach sichtbare, positive Lichtpause (Chromatbild) auf eine Silbernitratlösung (1:80), so entsteht an diesen Stellen rothes Silberdichromat und man hat eine positive Lichtpause in rother Farbe. Durch eine Kochsalzlösung wird das rothe Silbersalz in ein weißes Chlorsilberbild verwandelt, welches sich im Lichte violett färbt. Das rothe Silbersalz kann mittelst Schwefelung auch in ein schwarzes Schwefelsilberbild verwandelt werden.

b) Willis-Anilindruck (1864). Das Wesen des **Anilindrucks** besteht darin, dass Papier mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Phosphorsäure empfindlich gemacht wird; man belichtet unter einer Zeichnung und erhält von dem Positiv wieder ein Positiv, und zwar schwach gelb auf ziemlich hellem Grunde. Setzt man dann das Papier den Dämpfen von Anilin ($C_6H_5NH_2$) aus, so bilden sich an den nicht belichteten, chromsäurehaltigen Stellen durch Oxydation des Anilins Anilinfarben, die gewöhnlich violett sind; der Farbenton ist von der Anwesenheit von Säuren oder Alkalien abhängig.

[1]) Haugk (Phot. Wochenblatt) nimmt eine Mischung von 10 Th. gesättigter Kaliumbichromatlösung und 35 Th. gesättigter Kupfersulfatlösung.

Digitized by Google

An den belichteten Stellen zerfällt das Bichromat in das Chromoxydsalz der angewendeten Säure unter Entbindung von Sauerstoff:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O \text{ oder}$$
$$3K_2Cr_2O_7 + 8H_3PO_4 = 3Cr_2(PO_4)_2 + 2K_3PO_4 + 12H_2O + 9O.$$

Es kann daher an den belichteten Stellen eine Oxydation des Anilindampfes nicht mehr stattfinden; an den unbelichteten Stellen gehen obige Processe auch ohne Einwirkung des Lichtes vor sich, jedoch bedeutend langsamer, aber immerhin noch rasch genug, um nach vollendeter Exposition den Anilindampf im Räucherkasten zu Anilinfarbe zu oxydieren.

Sensibilisierung: 10 *g* Kaliumbichromat, 100 *cm*³ Phosphorsäure (sp. G. 1·124), 100 *cm*³ Wasser. Copieren bis 17° V. Photometer. Im Räucherkasten befindet sich die Anilinlösung: 10 *cm*³ Anilinöl in 160 *cm*³ Benzin. Nach 5—10 Minuten treten die gelben Linien kräftig dunkelblaugrün hervor. — Man wäscht dann die Copie kurze Zeit.

Statt das Bichromat mit Säure gemengt zu verwenden, kann es auch mit saurem schwefelsauren Kalium oder mit zweifachphosphorsaurem Natrium [1]) gemischt, verwendet werden, wobei das lästige Eindringen der Lösung in das Papier mehr hintangehalten wird.

$$K_2Cr_2O_7 + 8KHSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 5K_2SO_4 + 4H_2O + 3O$$
oder $K_2Cr_2O_7 + 4NaH_2PO_4 =$
$$Cr_2(PO_4)_2 + 2Na_2KPO_4 + 4H_2O + 3O.$$

In beiden Fällen müssen jedoch Sauerstoffüberträger in Verwendung gezogen werden. Man versteht darunter Körper, in deren Gegenwart die Oxydation eines anderen Körpers durch einen dritten beschleunigt wird, indem sie Sauerstoff unter Bildung von Suboxydverbindungen leicht aufnehmen und leicht wieder abgeben.

Bei Anwendung des Kaliumbisulfats dient Mangansulfat und im zweiten Falle Magnesiumchlorid als Sauerstoffüberträger.[2])

H. Endemann gibt folgendes Recept für Anilindruck: 480 Kochsalz, 480 Kaliumbichromat, $^2/_3$ Natriumvanadat, 9600 Wasser; dazu kommt eine kalte Mischung von 1000 Schwefelsäure in 4800 Wasser. Geleimtes Papier wird damit präpariert. Die Copie wird den Dämpfen einer Mischung von 1 Anilin und 50 Wasser ausgesetzt, dann mehrere Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume von 30° C. belassen, worauf mit verdünntem Ammoniak 1:6 gewaschen wird.

c) Kaliumbichromat und Indigoschwefelsäure geben auf Papier im Lichte verschiedene Arten von Grün.

2. *a*) Zwei bis drei Minuten langes Copieren in der Sonne unter einem Negativ genügt, um ein schwaches, braunes Bild (Chromdioxyd) zu erhalten, welches durch Auswässern fixiert wird. Das braune Chromdioxyd des Bildes kann durch Quecksilbersalz braunroth, mit Blei- und Wismutsalzen gelb, mit Silbersalzen

---

[1]) Photogr. Corresp., 1888. W. Weißenberger, S. 465. Über den Anilinprocess. Sensibilisierung: 3 *g* Kaliumbichromat, 8 *g* saures phosphorsaures Natrium, 3 *g* Magnesiumchlorid, 40 *cm*³ Wasser.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XX., S. 3058. Lothar Meyer, Sauerstoffüberträger.

Digitized by Google

kirschroth und nach sorgfältigem Waschen durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfiden mehr weniger geschwärzt werden.

b) Das bei Belichtung entstehende Chromdioxyd kann für eine große Zahl von Stoffen, z. B. Gerbstoff, sowie von Alizarin, Purpurin, Fernambuk- und Brasilienholz, Campech- und Gelbholz als Beize dienen. Wird ein Chrombild zuerst in eine Gerbstofflösung, dann in eine Eisensalzlösung getaucht, so schlägt sich gerbsaures Eisen (Tinte) an den Bildstellen nieder.

Überzieht man Papier mit Gummi arabicum, Ammoniumchromat und etwas Milchzucker, so erhält man nach dem Copieren braune Bilder, die 1. durch Baden in Gallus- und Pyrogallussäurelösung, Waschen und successives Baden in Kupfernitrat, dann citronensaurer Eisenoxydlösung, nachher in Eisenvitriol, eventuell nochmals Gallus- und Pyrogallussäure schwarz gefärbt werden. 2. Um eine lichtbläuliche Färbung zu erhalten, gießt man Eisenvitriol, dann Ferrocyankalium auf. 3. Kastanienbraun erhält man mittelst Kupfervitriol, dann Ferrocyankaliumlösung.

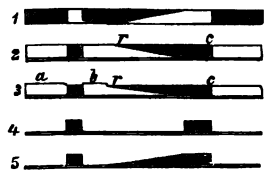
Villain gibt folgende Sensibilisierung an: 50 Ammoniumbichromat, 5 Ammoniummetavanadat, 1000 Wasser. Die erhaltene Copie wird nun in ein Färbebad von 90° C. getaucht, welches Alizarinblau, Alizarinschwarz, Anthracenbraun, Isopurpurin etc. enthält. Tonige Weißen werden durch eine warme Sodalösung entfernt.

c) Mischungen von Chrom- und Eisensalzen geben auf Papier bräunliche Copien, die gewaschen und mit Gallussäure gekräftigt werden (Hannaford).

II. Kaliumbichromat und Leim.

A. Die belichtete Chromatgelatine hat die Eigenschaft, im kalten Wasser unaufquellbar, im heißen Wasser unlöslich zu sein; ferner ist sie fast oder ganz undurchdringlich für Salzlösungen.

Auf diesen Eigenschaften der belichteten Chromatgelatine beruhen hauptsächlich folgende photochemische Verfahren: 1. Pigment-, 2. Woodburydruck, 3. Heliographie, 4. Photolithophanie, 5. Leimtypie.



1. **Pigmentdruck.**[1]) Denkt man sich ein sensibilisiertes[2]) Pigmentpapier[3]) (Fig. 2) unter einem Negative (Fig. 1) belichtet, so wird die Schichte entsprechend der Belichtung verschieden tief unlöslich, wie dies bei Fig. 2 durch die schraffierte Stelle *r s* angedeutet ist. Taucht man das Pigmentpapier in Wasser, so geschieht das Aufquellen an

[1]) Siehe Seite 93.

[2]) Man lässt das Pigmentpapier $1^1/_2$ Minute auf einer 2-, 4- bis 5 proc. Lösung von Kaliumbichromat schwimmen. Im Sommer empfiehlt sich ein Zusatz $^1/_3$—$^1/_4$ Volumen Weingeist zum Chrombad. Das Papier wird bei 22—24° C. möglichst rasch getrocknet; es ist mehrere Tage haltbar.

[3]) Pigmentpapier wird in Fabriken in allen Farben und Dicken hergestellt. Photographisches Rohpapier wird mit folgender Masse überzogen:

Digitized by Google

den nicht belichteten Stellen (Fig. 3) *a*, *b*, *c*; es entsteht ein Relief; im warmen Wasser lösen sich nur die nicht belichteten Stellen, aber die Partie *r s* verliert die Unterlage und reißt ab; man erhält ein Bild ohne Halbtöne (Fig. 4). Es muss daher die Copie vor diesem Entwicklungsprocess[1]) auf eine andere Fläche übertragen werden.

Durch den Übertragungsprocess erhält man tadellose Bilder. Das unsichtbare Bild kann auf Glas, Papier, Holz und Metall übertragen werden.

Pigmentbilder auf Papier haben gegenüber den Albumincopien etc. den Vortheil, dass sie nicht verbleichen. Große Bilder zeichnen sich durch ihren hohen plastischen Effect aus, daher das Verfahren für Vergrößerungen vielfache Anwendung findet. Glaspigmentbilder dienen als Fensterbilder oder als Diapositive für Vergrößerungen, Transparent-Stereoskopbilder etc.; doch sind für letztere Zwecke andere Verfahren (Chlorsilbergelatine-, Eiweiß-Verfahren), welche sich durch außerordentliche Feinheit des Kornes auszeichnen, mitunter vorgezogen.

Die Übertragung auf Glas geschieht folgenderweise: Die gut gereinigte Glasplatte wird mit Rohcollodion (1% Pyroxylin) oder mit Gelatine (36 Th. Gelatine, 1000 Th. Wasser, 1 Th. Chromalaun) überzogen, im ersten Falle gewässert, hierauf mit dem im kalten Wasser erweichten Pigmentblatt unter Wasser bedeckt, mit Kautschuktuch belegt und mit einem Quetscher angepresst, hierauf etwa 10 Minuten lang in einer Einlage von Fließpapier beschwert und entwickelt. Die Entwicklung geschieht im Wasser von 36—48° C. Die färbige Gelatinemasse erweicht, hebt sich allmählich vom Papier ab, während die unlöslichen Theile, fest am Glase haften; wenn schließlich das Bild rein und klar erscheint, spült man es im kalten Wasser ab, legt es eine Viertelstunde in eine 4procentige Alaunlösung, spült wieder mit Wasser ab und trocknet. Das entwickelte Bild bildet ein Relief, die Lichter sind tief, die Schwärzen hoch (Fig. 5).

In ähnlicher Weise geschieht diese sogenannte einfache Übertragung auch auf andere Unterlagen. Zur Übertragung auf Papier muss selbes mit coagulierter Gelatine überzogen sein (einfaches Transportpapier).

Soll das Bild rechtsseitig werden, so muss die erste Übertragung auf sogenanntes Entwicklungspapier[2]) erfolgen, hierauf wird gegerbt, gewaschen

---

Gelatine (mit 20% Zucker und 10—12% Seife) wird im Wasser im Verhältnis 1:4 gelöst und mit Farbstoff (3—6% des Gewichtes der Gelatine) versetzt. Der Farbstoff für Portraits kann durch Mischung von 5 Th. Vandykbraun, 3 Th. chinesischen Tusch, 4 Th. Alizarinlack erhalten werden. Ein haltbares Pigment ist das violette Eisenoxyd (Caput mortuum), welches in Mischung mit Lampenruß sehr schöne Töne gibt.

[1]) Nach Chardon's Versuche gelingt das Entwickeln der Pigmentdrucke statt im warmen Wasser mit Sulfocyanammonium sehr gut. Man muss dasselbe höchstens 12:100 anwenden. Mit kaltem Wasser ohne vorheriges Weichen dauert das Ablösen des Papiers über eine Stunde; mit Weichen geht es viel schneller. Sehr regelmäßiger Verlauf; schöne Halbtöne. Mit lauem Wasser von 22° C. und 3—5 Sulfocyanammonium geht die Entwicklung schnell vor sich und liefert treffliche Bilder. Ein stark überexponiertes Bild wurde in gleicher Lösung 30—40° vortrefflich entwickelt.

[2]) Das Entwicklungspapier kann hergestellt werden durch Überziehen von Papier mit Gelatinelösung von 5—10%, Walzen und Pressen der Papiere nach dem Trocknen und Überziehen mit einem Lack, bestehend aus 500 *g* gebleichtem Schellack, 5·5 Liter Wasser, 120 *g* Borax und 30 *g* kohlensaurem Natrium. Die Blätter werden nach dem Trocknen gepresst, satiniert und mit folgender Harzlösung abgerieben: 40 *g* Colophonium, 10 *g* gelbes Wachs, 1000 cm^3 Terpentinöl. Durch Überreiben mit dieser Harzlösung kann gebrauchtes Entwicklungspapier wieder verwendbar gemacht werden.

Digitized by Google

und noch im feuchten Zustande auf das Doppel-Übertragungspapier (mit permanentweißhaltiger Gelatine überzogenes und mit Chromalaun behandeltes Papier), das vorher in kaltes Wasser gebracht wurde, gelegt, dann mit dem Quetscher angedrückt und getrocknet. Dies ist der doppelte Übertragungsprocess auf Papier, welcher stumpfe Bilder gibt.

Der doppelte Übertragungsprocess mittelst Glas gibt Hochglanz. Die gut gereinigte Glasplatte wird mit einer Lösung von Wachs in Äther (3:500), welche mit $2^1/_2$ Liter Benzin verdünnt wurde, abgerieben, hierauf mit dünnem Collodion übergossen und sodann, wie schon früher beschrieben, weiter vorgegangen. Die Copierzeit ist in dem Falle circa auf die Hälfte zu reducieren. Vom Glas wird das Bild auf Doppel-Übertragungspapier gebracht.

Überexponierte Kohlebilder sucht man im Wasser von 60—80° C. zu entwickeln; ein Zusatz von 10—20 *g* Soda per Liter Entwicklungswasser wirkt ebenfalls fördernd.

Kohlebilder, die als Negative verstärkungsbedürftig erscheinen, legt man einige Minuten in Kaliumpermanganat (5:1000) und wäscht dann. Das braune Manganbild kann mit Gallus- oder Gerbsäure geschwärzt werden.

Legt man ein Kohlebild in einen alten Eisenentwickler des Collodion-Verfahrens, so erhält es einen blauschwarzen Ton, wenn man es nach dem Abspülen mit Gallussäurelösung (2:100) übergießt. Das Pigmentverfahren ist für jeden Druck vom Lichte abhängig und hat die Übelstände des Beschneidens, Aufklebens und Satinierens jeder einzelnen Copie.

Hier ist auch die **Illustrations-Zurichtung**[1]) auf chemisch-mechanischem Wege zu erwähnen. Eine Leimschichte in der Stärke eines Cartons wird auf ganz dünnes Postpapier aufgetragen, damit die Exposition von rückwärts durch das Papier vorgenommen werden kann. Die Schichte wird sensibilisiert und unter einem Negativ copiert und entwickelt. Auf diese Art erhält man ein Leimrelief, welches statt der Papierabschnitte auf dem Druckcylinder der Maschine geklebt wird, wodurch ein künstlerisches Verständnis des Zurichtens nicht mehr Bedingung ist, da das Relief mit höchster Genauigkeit in alle Details des Bildes eingeht.

2. Woodbury- oder Reliefverfahren.[2]) Der Woodburydruck liefert Bilder, welche den Albumincopien ähnlich sind und sich durch Zartheit und Brillanz auszeichnen.

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Chromatgelatine nach der Belichtung unter einem Negativ und der darauffolgenden Entwicklung mit heißem Wasser ein Relief zu bilden. Dieses Relief wird mittelst einer hydraulischen Presse in Blei eingepresst. Diese Bleimatrize wird mit warmer, gefärbter[3]) Gelatinelösung überstrichen, ein Blatt Papier aufgelegt und dasselbe mittelst einer eigens hiezu construierten Presse (einer Art Hebel-Briefcopierpresse) so lange angedrückt, bis die Gelatine erhärtet. Die überschüssige Gelatine quillt durch keilförmige Einschnitte, die an den Kanten angebracht sind, heraus. Hierauf wird das Bild gegerbt und getrocknet. Die Wiedergabe der Halbtöne gründet sich auf die Halbdurchsichtigkeit der

---

[1]) A. Pustet: Eders Jahrbuch, 1887, S. 193.

[2]) L. Vidal: Die Photoglyptie oder der Woodburydruck bei Knapp, 1897. (Phot. Arch. 1875, S. 157.)

[3]) Lampenruß und Zusätze von Indigo, Caput mortuum, Terra di Sienna etc.

Digitized by Google

Gelatineschwärze, welche in dickeren Lagen dunkler, in dünneren lichter erscheint.

Die gewöhnliche Druckerschwärze ist zu undurchsichtig und würde im verdünnten Zustande an den glatten Flächen der Vertiefungen nicht haften. Dieses Verfahren ist zwar bezüglich der Bilder vom Lichte unabhängig, bietet aber für größere Formate bedeutende Schwierigkeiten, ferner muss jeder Abdruck beschnitten, aufgeklebt und satiniert werden.

Später hat Woodbury das Verfahren vereinfacht.[1]) Mittelst eines 1 *mm* dick gelatinierten und dann chromierten Papieres wird von einem Negativ ein Abdruck genommen und hierauf mit warmem Wasser auf einer Spiegelplatte liegend entwickelt. Nach dem Trocknen werden die Ränder mit einer Kautschukbenzollösung überstrichen und das Relief schwach eingefettet; hierauf wird es mit einem glatten Staniolblatt und einigen Blättern Fließpapier belegt und einigemale durch die Satiniermaschine unter mäßigem Drucke gezogen. Das Staniolblatt wird vor dem Abziehen theils durch einen galvanischen Kupferniederschlag, theils durch eine Mischung von venetianischem Terpentin und Schellack verstärkt. Nach dem Abheben wird das Staniolblatt mit Kalilauge vom Fette befreit und zum Drucke verwendet.[2])

3. **Heliographie.**[3]) Im allgemeinen versteht man darunter Verfahren, bei welchen unter Zuhilfenahme verschiedenartiger, lichtempfindlicher Körper Metallplatten resultieren, auf denen das aus Korn oder Strichen bestehende Bild entweder vertieft oder erhaben erscheint und somit für den Tief- oder Hochdruck geeignet ist.

Die heliographischen Chromsalzmethoden[4]) lassen sich in drei Gruppen trennen, nämlich in Chromsalzmethoden *a*) durch Aufquellen, *b*) durch Auflösung und *c*) in Methoden, bei welchen die belichtete Chromatgelatine als Deckgrund gegen ätzende Flüssigkeiten benützt wird.

a) Methoden durch Aufquellung der Chromatgelatine.

α) Herstellung kornloser Reliefs durch Aufquellung nach Bildern in Strichmanier.

Die unter einem Negativ belichtete Platte wird in kaltem Wasser zum Aufquellen gebracht und das Relief abgeformt: 1. direct durch den galvanischen Process, 2. mittelst einer Harzmasse und durch zweimaligen galvanischen Abklatsch, 3. durch zweimaligen Abguss (Gips und Harz) und einer galvanischen Copie, 4. durch dreimaliges Abgießen (Harz, Gips und Stereotypmetall, 5. mit einer leicht schmelzbaren Legierung. Diese Methode wurde insoferne variiert, als statt der Glasplatte, Papier verwendet wurde. Hierher gehört auch das **Photo-Engravingverfahren,**[5]) welches auf Aufquellung der Chromatgelatine beruht. Chromatgelatine wird auf Glas aufgetragen und nach der Belichtung in kaltes Wasser gelegt, wo die nicht belichteten Stellen aufschwellen. Bei richtigem Quellen haben die Striche oben eine plane, bei zu langem eine convexe und bei kurzem eine concave Begrenzung. Die Platte wird in Chromalaunlösung (1 : 50) gegerbt, hierauf mit Gips und Stereotypiemetall ausgegossen.

β) Pretsch-Methode. Diese Methode ist durch Bildung eines Kornes im aufgequollenen Relief charakterisiert. Für die Herstellung von Tiefplatten

---

[1]) Prümm und Schaarwächter hatten das vereinfachte Verfahren gekauft und patentiert.

[2]) Ausführliches über das Woodbury-Verfahren. (Phot. Archiv 1875, S. 157). — Encyklopädie der Photographie.

[3]) Siehe Seite 96 und 181.

[4]) J. Husnik: Die Heliographie.

[5]) Eders Jahrbuch, 1888, S. 494.

Digitized by Google

in Halbtönen oder Strichmanier verwendete Pretsch eine Chromatleimmasse, welche infolge Wechselwirkung von Silbernitrat und Jodkalium Jodsilber enthielt. Exponiert wird unter einem Positiv. Die fünf Abformmethoden sind auch hier anwendbar. Nach Husnik ist das Abgießen mit der Harzmasse am besten verwendbar, weil sich hiernach die Schönheit der Platte am besten beurtheilen lässt.

Diese Methode wurde bezüglich der Kornbildung variiert, um auch für den Buchdruck geeignete Platten zu erreichen. Husnik fand Chlorcalcium als das geeignetste und beste Mittel zur schönen, kurzen und dichten Kornbildung.[1])

b) Methoden durch Auflösung der Chromatgelatine mit heißem Wasser. Diese Methoden stehen im Zusammenhang mit dem Pigment- und Woodburydruck. Sie lassen sich besonders für Tiefdruck-, aber auch für Hochdruckplatten, und zwar in Strichmanier und in Halbtönen anwenden, geben schöne Resultate und beanspruchen nur eine einmalige Abformung des Reliefs.

Photogravure nach Despaquis. Das Verfahren basiert auf der Beobachtung, dass eine gravierte Platte in den Vertiefungen ein Korn hat, damit die Druckfarbe haften bleibt, während die Oberfläche glatt bleiben muss. Despaquis erreicht seinen Zweck, indem er über die in der Photogravure gebräuchliche dickere, körnige Gelatineschichte eine zweite, sehr dünne bringt, welche absolut frei von jedem Korne ist, wodurch eine große Zartheit der Töne erreicht wird. Ohne dieses Hilfsmittel würden sie schwer und schmutzig ausfallen.

Gelatiniertes[2]) Papier wird sensibilisiert[3]), getrocknet, unter einem Negativ copiert und entwickelt, nachdem man vorher das Blatt mit der Gelatineseite auf eine polierte Stahl- oder Kupferplatte legte und unter einer Presse angetrocknet hatte. Auf das Gelatine-Relief wird eine starke Platte von gewalztem Blei gelegt und auf diese eine Zinkplatte und das Ganze unter eine hydraulische Presse gebracht. Von der erhaltenen Bleiplatte macht man einen galvanoplastischen Abklatsch in Kupfer, der als Druckplatte dient.

Das Gelatine-Relief wurde auch auf vorpräparierten Glasplatten erzeugt, gehärtet und direct ein galvanoplastischer Abklatsch gemacht (Haack); eine andere Variation besteht darin, die für den Tiefdruck hergestellte Kupferplatte mit einer Legierung von Wismut, Blei und Silber zu überziehen. Hierauf wird die Legierung abgeschliffen, so dass die Oberfläche des Kupfers zum Vorschein kommt und dass nur in den Strichen die Legierung bleibt. Nun wird mit concentrierter Eisenchloridlösung geätzt, wodurch nur das Kupfer angegriffen wird; schließlich wird eine Nachätzung vorgenommen.

Photo-Blockdruck von W. Woodbury. Von Linienzeichnungen wird ein Diapositiv und von diesem ein Gelatine-Relief erzeugt; letzteres in Metall mittelst der hydraulischen Presse abgedruckt; von diesem Relief lässt sich der Druck vornehmen. Bei Bildern in Halbtönen wird bei der Belichtung zwischen das Negativ- und Gelatineblatt ein transparentes Collodionblatt, welches ein netzartiges Gewebe einphotographiert enthält, gelegt; die metallene Druckplatte wird wie oben gemacht.

Ives' sogen. **Photo-Block-Methode**[4]) besteht darin, dass ein Gelatine-Relief durch Pigmentdruck hergestellt, mit Druckerfarbe eingewalzt und auf ein gekörntes (gepresstes) Papier gepresst wird, wie es zu Kreidezeichnungen

---

[1]) 6 Th. feinste Gelatine, 60 Th. Wasser, 1 Th. Kaliumbichromat, $2^1/_2$ Th. Chlorcalcium.

[2]) 200 *g* Gelatine, 1000 cm^3 Wasser, 20 *g* Tusche, ca. 4 *g* feinst gemahlenen Bimsstein.

[3]) 500 cm^3 Wasser, 10—15 *g* Gelatine, 15 *g* Ammoniumbichromat.

[4]) Eder's Jahrbuch, 1887, S. 335; Photographic News, 1883, S. 498.

Digitized by Google

behufs Umdruck auf Zink im Gebrauche ist. Die erhabenen Theile des Relief haben ihre Schwärze viel besser in das Korn des Papieres eingedrückt und die vertieften Stellen nur die höchsten Spitzen des Papierkornes geschwärzt. Auf diese Weise entsteht ein gekörntes Bild, welches auf Zink umgedruckt wird. Später fertigte Ives einen Abklatsch des Gelatine-Reliefbildes in Gips oder Wachs und zerlegte die weiße Oberfläche dadurch in Linien, dass er einen elastischen, mit conisch vertieften Linien gefurchten Stempel schwärzte und denselben gegen das Relief aufpresste. Das Relief bleibt in seinen Tiefen von diesen Linien frei, in seinen mittleren Vertiefungen nimmt es dieselben nur theilweise auf, während es sich in den höchsten Stellen vollständig schwärzt. Von diesem eingeschwärzten Relief wird ein Umdruck auf Stein oder Zink mittelst eines Kautschuktuches gemacht, letzteres schwärzt sich besser an und gibt schärfere Bilder als Umdruckpapier. Die Photo-Blockdrucke von Ives, wie sie in amerikanischen Journalen zu finden sind, zeigen ein quadratisches Netz.

In Nord-Amerika wird ein **Photo-Engraving-Verfahren** vielfach zur Herstellung von Druckcliché's angewendet, welches dem Principe nach hieher gehört: Eine mit einer Collodionschichte überzogene Glasplatte wird mit einer Mischung von 100 Th. Gelatine, 400 Th. Wasser, 25 Th. Zucker, 10 Th. Glycerin, 5 Th. Ammoniak, etwas Lampenruß und $7^1/_2$ Th. Kaliumbichromat überzogen und getrocknet, dann wird die Schichte an den Rändern eingeschnitten, vom Glas herabgezogen und mit der Collodionseite im Copierrahmen unter einem Negativ belichtet (15—20 Minuten in der Sonne). Die Folie wird mit der Collodionseite mittelst Kautschuklösung auf Glas befestigt und mit warmem Wasser mit Hilfe eines Pinsels entwickelt, bis alle lösliche Gelatine aufgelöst ist. Die Platte wird durch 15 Minuten in Alkohol gelegt und das Relief schließlich mit Gips und Schriftgussmetall abgeformt. Bei der in Frankreich angewandten **Similigravure** wird ein Chromgelatine-Reliefbild in eine wachsartige Masse abgedrückt und die geschwärzte Wachsmatrize auf mechanische Weise mittelst einer Graviermaschine derart behandelt, dass sie wie eine Linienzeichnung aussieht, die dann mittelst Umdruck auf Zink übertragen wird.

c) Methoden, wo die belichtete Chromatgelatine als Deckgrund beim Ätzen benützt wird.

Hierher gehört die **Heliogravure** nach Klič (Seite 181) und der Emailprocess für **Autotypie** (Seite 42).

4. **Photolithophanie.** Überzieht man Papier mit einem Gemische von $K_2Cr_2O_7$, Gelatine und Zucker und belichtet nach dem Trocknen unter einem Bilde, so zeigt die Schichte nach vierundzwanzigstündigem Liegen im kalten Wasser ein sehr hohes Quellrelief, welches man in Gips abformen kann. Wird nach der Gipsform mittelst Porzellanmasse eine neue Form (Lithophanie) gebildet und gebrannt, so erhält man ein hübsches, halb durchsichtiges Transparentbild, welches als Photolithophanie bezeichnet wird.

5. **Die Leimtypie** liefert typographische Druckplatten, welche aus einer auf Zink befestigten Leimschichte bestehen.

Eine Chromat-Gelatinelösung wird auf plane Glasplatten gegossen, getrocknet und nachher abgelöst. Man copiert unter Negativen in Strich- oder Netzmanier, befestigt die Copien mit dem Bilde nach oben auf eine Metallplatte mittelst Harzen oder besser mit Guttapercha und entwickelt das Bild mit Hilfe einer Borstenbürste durch Reibung und Zuhilfenahme einer gesättigten Lösung von doppelt chromsauren Salzen, welche die unbelichtete Chromatgelatine kalt auflöst und die belichteten Theile noch mehr

Digitized by Google

härtet. Die Entwicklung dauert 1—5 Minuten, je nachdem kleinere oder größere Weißen im Bilde vorkommen. Husnik unterbricht die erste Entwicklung, bevor noch die feinen Theile beschädigt worden sind, lässt trocknen, deckt die weißen Stellen mit in Terpentinöl verdünnter Buchdruckerschwärze ganz nahe bis zur Zeichnung zu und setzt dann das ganze Relief noch einmal dem Lichte aus. Da das Relief bei der ersten Entwicklung viel Chromsalz aufgenommen hat, ist es sehr lichtempfindlich und härtet sich nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch auf den Seitenwänden der Striche. Das Relief wird $^1/_4$ Stunde gewässert, abgewischt und getrocknet, was 4—6 Stunden beansprucht. Das trockene Cliché wird zugeschnitten und auf einen Holzstock genagelt.

B. Die Schichte erhält durch die Belichtung die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten. Darauf beruht der 1. Lichtdruck, 2. Glasdruck, 3. Photolithographie und 4. Photozinkographie.

1. **Lichtdruck (Albertypie).** Eine auf einer vorpräparierten Glasplatte aufgetragene, getrocknete und belichtete Leimchromatschichte nimmt nur an den nicht belichteten Stellen Feuchtigkeit an und mittelst Lederwalze aufgetragene, fette Schwärze haftet dann nur an den belichteten Stellen. Ein aufgepresstes Blatt Papier nimmt die Schwärze ab und man erhält einen positiven Abdruck. Mittelst des Lichtdruckes erhält man unabhängig vom Lichte Drucke von jeder beliebigen Größe, mit feinen Mitteltönen fertig von der Presse weg. Die Drucke können auch Photographien ähnlich hergestellt werden.

2. **Glasdruck.** Ein fertiges Negativ wird mit einer Chromatgelatineschichte bedeckt, getrocknet und von der Rückseite belichtet, wodurch eine druckfähige Platte entsteht. Das Verfahren dient nur zur Wiedergabe von Zeichnungen in Strichmanier. Die gewonnenen Bilder überträgt man auf Stein, auf Zink etc.

3. **Photolithographie.** Die Photolithographie besteht in der Herstellung eines Bildes in fetter Schwärze mit Hilfe der Photographie, und dies kann geschehen mittelst chromsauren Salzen und Gelatine, ferner mit Asphalt und mit Eisensalzen. Der Stein kann direct mit der lichtempfindlichen Schichte überzogen werden oder man verwendet den Übertragungsprocess; ähnlich verhält es sich bei der Photozinkographie.

Man benützt dazu ein Gelatinepapier[1]) (Umdruckpapier), sensibilisiert selbes durch Eintauchen in eine Bichromatlösung (2000 cm^3 Wasser, 100 g Kaliumbichromat, Ätzammoniak bis zur lichtgelben Färbung), bis sich das Papier geschmeidig anfüllt. Für Umdruckpapiere, welche albuminhaltig sind, wird mit Vortheil ein Zusatz von Alkohol (400 cm^3 Alkohol und 1600 cm^3 Wasser) genommen. Die unter einem Negativ belichteten Papiere (15—16° Vogel) werden

[1]) Umdruckpapier. Ein Bogen gut geleimten Papieres wird in ein Wasserbad getaucht und nachdem es geschmeidig geworden, wieder aus demselben genommen, das Wasser abfließen gelassen und auf eine mit der Wasserwage auf einem Dreifuße horizontal gestellte Spiegelglasplatte gelegt. Durch Auflegen von Saugpapier und Streichen mit einem Kautschuk- oder Flanellwischer werden die Luftblasen beseitigt und der Wasserüberschuss entfernt. Hierauf biegt man die Ränder um und gießt folgende Lösung auf: 1000 cm^3

Digitized by Google

in kaltes Wasser getaucht[1]) und nach erlangter Geschmeidigkeit mit der Gelatineseite nach oben auf eine horizontalliegende Spiegelplatte gelegt und mit Saugpapier der Überschuss des Wassers entfernt, sodann mit der Umdruckfarbe[2]) mittelst der Sammtwalze eingewalzt. Die belichteten Stellen, welche nicht geschwellt sind, nehmen Farbe an, die nichtbelichteten, welche geschwellt sind, stoßen die Farbe ab. Vielfach wird aber auch die trockene Copie eingeschwärzt, dann erst ausgewässert und die Farbe mittelst Sammtwalze von den nicht belichteten Stellen entfernt. Der Umdruck dieses positiven Bildes geschieht mittelst der lithographischen Handpresse auf einen glatt geschliffenen und gebimsten Stein. Der Umdruck wird gummiert, mit Farbe angerieben und geätzt.

Photolithographisches Papier findet auch in der Lithographie zur Herstellung der Negativdrucke Anwendung. Es wird auf chromiertem Papier ein Umdruck gemacht; hierauf eine Belichtung bis zu ca. 10^0 nach Vogels Photometer vorgenommen. Die nicht gedeckten Stellen werden dadurch geeignet, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten, während nach der Entwicklung die früher gedeckten Stellen, unter welchen sich unbelichtete Chromatgelatine befindet, weiß erscheinen; man kann nach dem Umdruck von dem Stein Abdrücke mit weißen Linien auf schwarzem Grunde erhalten; letzterer kann auch bronziert werden, wodurch sich mannigfaltige Anwendungen des Negativdruckes ergeben.

4. In der **Photochemiegraphie** wird ebenfalls ein Umdruck auf Zink hergestellt, selber sodann durch Einschwärzen verstärkt, retouchiert, mit Asphaltpulver eingestaubt und erwärmt, wieder retouchiert (Graviernadel) und geätzt.

M. Jaffe[3]) gab ein Verfahren an, die fette Farbe des Umdruckes auf einfache Weise durch Asphalt zu substituieren, um das schwierige Anreiben oder Verstärken zu umgehen und direct zur ersten Ätzung übergehen zu können.

Das Bild kann auch direct auf Zink copiert werden. Man unterscheidet den Eiweiß-Process[4]), den Asphaltprocess, Waterhouse verwendet eine Arrowroot-Albuminlösung[5]), Vidal[6]) combiniert den Asphalt-Process mit Chrom-Albumin; Geymet beschreibt eine Combination des Chromgummi- mit dem Asphalt-Process.

III. Bichromate und Eiweiß.

Chromate und Albumin verlieren nach der Belichtung der getrockneten Schichten ihre Löslichkeit im Wasser.

Darauf beruht das **Chromalbuminverfahren** oder Eiweißchromatverfahren (Seite 42), welches sowohl für Strichreproduc-

---

Wasser, 30 *g* Gelatine, 15 cm^3 Glycerin werden auf Papier aufgegossen (per Bogen 45/59 250 cm^3). Die Umdruckpapiere wurden auch mit Dextrin und Eiweiß, sowie mit Gelatine und Eiweiß (Husnik) präpariert. (Phot. Notizen 1887, S. 57).

[1]) Manchmal ist vorher ein Chromalaunbad 1 : 200 (1—2 Minuten) nöthig.

[2]) Die Überdruckfarbe besteht aus gleichen Theilen gewöhnlicher Druckfarbe und der sogen. Wachs- oder fetten Farbe (14 Druckfarbe, 1·5 Terpentin, 6 Unschlitt, 9 Marseiller Seife, 12 gelbes Wachs). Druckfarbe und Fettfarbe werden mit etwas Terpentinöl mit dem Laufer gut verrieben.

[3]) Photogr. Corresp., 1888, März-Heft u. s. f.

[4]) Der Chromalbuminprocess ist nach Moerch 12mal empfindlicher als der Asphaltprocess. (Deutsche Photographen-Zeitung 1888, S. 200).

[5]) Amer. Annal of Phot. 1890. S. 124. (Eders Jhrb. 1891, S. 549).

[6]) Moniteur de Phot. — Phot. Mitth. 24. Bd. S. 99. (Eders Jahrbuch 1888, S. 491).

Digitized by Google

tionen als für directe Copien auf Metall für autotypische Zwecke wegen seiner Einfachheit und hohen Lichtempfindlichkeit vielfach angewendet wird.

Die Copie wird entweder unter Anwendung einer fetten Farbe oder einer Harzlösung mit Wasser entwickelt.

Das entwickelte Bild wird im ersten Falle nach dem Trocknen mit Harzpulver eingestaubt, eingeschmolzen und geätzt oder im zweiten Falle direct mit schwacher Salpetersäure und Gummilösung angeätzt, dann getrocknet, mit fetter Farbe angerieben, worauf die weitere Ätzung durchgeführt wird.

Harzlösung: Chloroform 380 Th., rect. Benzol 70 Th., abs. Alkohol 33 Th., Mastix 3 Th., Methylviolett 4 Th.

IV. Bichromate mit Zucker, Honig und anderen Kohlehydraten.

Gemische der Chromate mit Zucker, Honig, Eiweiß etc. verlieren im Lichte ihre Hygroscopicität und die damit verbundene Klebrigkeit.

Ein auf dieser Eigenschaft des Chromatgummi beruhendes Verfahren haben Obernetter in München und Leth in Wien publiciert. Sie überzogen Papiere mit einem Gemische von Gummi, Honig und Bichromat, belichteten selbe unter einem Glaspositiv und bedeckten sodann die Schichte mit einer feingepulverten Farbe, welche an allen vom Lichte nicht getroffenen Stellen haftet, während der Überschuss der Farbe mittelst eines Pinsels entfernt werden kann, wodurch das positive Bild sichtbar wird etc.

Diese Verfahren wurden durch den Pigmentdruck verdrängt. Für die Zwecke der **Emailphotographie** wurden sie jedoch weiter ausgebildet; (zum Einstauben verwendet man Emailpulver, welche mit Flussmittel innig gemengt sind).

Lichtempfindliche Lösung nach Leth: 2 *g* Kaliumdichromat, $1^1/_2$ *g* Gummi arabicum, 3 *g* Honig, 100 cm^3 Wasser.

Emailfarbe nach Leth: 1 Th. Kobaltsulfat, $^1/_2$ Th. Zinkvitriol, 1 Th. Eisenvitriol, 1 Th. Mangansulfat, 6 Th. Salpeter werden in einem Schmelztiegel geglüht. Der Rückstand wird gewaschen und getrocknet. 1 Th. der fein gepulverten Farbe wird mit 2—3 Th. Flussmittel gemengt.

Flussmittel: 6 Th. Mennige, 2 Th. Sand, 1 Th. Borax gemischt und geschmolzen.

Obernetter stellte mittelst des Einstaubverfahrens **Duplicatnegative**[1]) her; man übergießt eine Spiegelplatte mit der lichtempfindlichen Mischung (4 *g* Dextrin, 5 *g* weißen Zucker, 2 *g* Ammoniumbichromat, 100 *g* Wasser und 2—8 Tropfen Glycerin), trocknet selbe bei 60° R. 5—10 Minuten, exponiert noch warm unter einem Negativ (5—15 Minuten), erwärmt dann wieder, reibt mittelst Staubpinsel feinst geschlämmten Graphit auf und staubt dann ab; schließlich übergießt man die Platte mit Rohcollodion ($1^1/_2$—2%), schneidet die Ränder ein und legt sie in Wasser; die Schichte löst sich los, wird unter Wasser auf eine Glasplatte übertragen und dann mit Gummilösung (1 : 50) übergossen, getrocknet und gefirnisst. Obernetter hat das Verfahren auch für die Emailphotographie ausgearbeitet.

[1]) Das Verfahren wurde von der Photogr. Gesellschaft in Wien 1874 mit der goldenen Medaille prämiiert.

Digitized by Google

Belichtete Gelatinechromatschichten zeigen eine hornartige, gegen kaltes und lauwarmes Wasser indifferente Beschaffenheit, während die unbelichteten Theile im lauwarmen Wasser aufschwellen und etwas klebrig werden. Auf dieser Thatsache beruht die **Anthrakotypie.**[1]) Papier wird mit Chromatgelatine überzogen, unter einem Positiv belichtet, mit lauwarmem Wasser behandelt und eingestaubt, wodurch die während der Lichteinwirkung geschützten Stellen Farbe festhalten.[2])

Ähnlich verhält sich das Lichtpausverfahren mittelst Einstauben auf Chromatalbumin.[3])

Bei Itterheim's **„Negrographischem Lichtpausverfahren"** wird Papier mit Gummi und Kaliumbichromat präpariert, copiert und in Wasser gelegt. Die unbelichteten Partien waschen sich weg, das Papier wird bloßgelegt. Bestreicht man nun die ganze Fläche mit fetter Schwärze oder fetter Farbe und legt das Papier in schwach angesäuertes Wasser, so bleibt die fette Farbe an dem bloßgelegten Papiere haften, während die übrige Farbe gleichzeitig mit der Gummichromatschichte sich ablöst.

Hierher gehört auch ein Verfahren der **Photochemigraphie ohne Übertragung.** Nach einem Verfahren von Mariot bedarf man keiner Übertragung, sondern man trägt die lichtempfindliche Masse, welche aus 630 Th. Wasser, 63 Th. Gummi arabicum, 21 Th. doppeltchromsaures Kalium, 9 Th. Traubenzucker, 7 Th. Chromsäure und Ätzammoniak besteht, auf eine Zinkplatte, copiert direct unter einem Positiv und ätzt mit Eisenchloridlösung, welche nur an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen durch die Gummischichte dringen kann und daselbst das Bild in die Platte einätzt.

Garnier benützt für **lineare Heliogravure** eine lichtempfindliche Masse aus 2 *g* Zucker, 1 *g* Ammoniumbichromat und 14 *g* Wasser.

Die auf der Platte befindliche Schichte ist an den belichteten Stellen nicht mehr hygroskopisch, während die geschützten Stellen klebrig bleiben und darauf gestreuten Staub festhalten, welcher im Verein mit der Feuchtigkeit den eingestaubten Stellen den Zusammenhang nimmt. Die nichtbelichteten Stellen sind porös und lassen Eisenchloridlösung von 45° R. durchdringen; dadurch erfolgt das Ätzen in wenig Minuten.

Molybdän.

Das Molybdän findet sich im Molybdänglanz MoS_2 und im Gelbbleierz $PbMoO_4$. Das Molybdän ist ein stark glänzendes, sprödes Metall.

Mit Sauerstoff gibt es das Molybdänoxydul MoO, Molybdänoxyd MoO_2 und Molybdäntrioxyd MoO_3. Letzteres ist ein weißes, im Wasser kaum lösliches Pulver. Mit Zink und Salzsäure färbt es sich unter Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd blau. Beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten bildet das Molybdäntrioxyd Salze der normalen Molybdänsäure

---

[1]) Dr. Alex. Sobacchi: „La fotantracografia alla portata di tutti"; nach Pizzighelli Anthrakotypie genannt.

[2]) Siehe Eders Handbuch, 13. Heft, S. 258.

[3]) Photogr. Wochenblatt, 1886, S. 363. — Bulletin de la Soc. franç., 1886, Colonel de St. florent.

Digitized by Google

H_2MoO_4 oder von Polysäuren $H_2Mo_3O_7$, $H_2Mo_3O_{10}$, $H_6Mo_7O_{24}$ etc., sie sind farblos oder gelb.

Analytisch wichtig ist das molybdänsaure Ammon. Setzt man zur Auflösung desselben etwas Salpetersäure, so scheidet sich Molybdänsäure aus, welche sich im Überschusse wieder löst; bringt man nun Phosphorsäure oder ein Salz derselben hinzu und erwärmt auf etwa 40° C., so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $(NH_4)_3PO_4.10MoO_3 + 6H_2O$. — Mit Chlor existieren das Molybdänchlorür $MoCl_2$, Molybdäntrichlorid $MoCl_3$, Molybdäntetrachlorid $MoCl_4$, Molybdänpentachlorid $MoCl_5$. — Schwefelwasserstoff fällt aus den Salzlösungen bei Gegenwart von Salzsäure MoS_3 als braunen Niederschlag und MoS_4.

Ein mit molybdänsaurem Kalium getränkter, dann in kalte Zinnlösung getauchter Kattunstreifen nimmt eine hellblaue Farbe an; am Lichte wird die Intensität der Farbe bedeutend höher; die grünen Schattierungen gehen dabei ins Blaue über, erlangen aber im Schatten und in feuchter, kalter Luft wieder ihr vorheriges Aussehen. (Jäger 1800.) — Nach Phipson wird die Lösung des Molybdäntrioxyds in Schwefelsäure unter Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd blaugrün. Im Dunkeln wird sie unter Sauerstoffaufnahme wieder farblos. Phipson benutzte dies zur Construction eines Actinometers, indem er das reducierte Salz mit übermangansaurem Kalium titrierte. — Weiske fand später, dass solche Lösungen in Schwefelsäure, sowie in Salzsäure oder Salpetersäure im reinen Zustande farblos bleiben. Erst durch Zusatz von org. Substanzen (Alkohol, Äther) werden sie lichtempfindlich; auch auf Papier wird es blau. Die Lösung der Molybdänsäure in schwefliger Säure, Essig-, Ameisen-, Bernstein- oder Valeriansäure verhält sich wie diejenige in Schwefelsäure. Die oxalsaure Lösung wird bei Belichtung gelblich; vielleicht durch Reduction zu Molybdänoxyd.

Nach Liesegangs Untersuchungen[1]) ist eine wässrige Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht ganz unempfindlich. In der Sonne bekommt die farblose Flüssigkeit in einer halben Stunde einen eben bemerkbaren, grünlichen Ton; wahrscheinlich infolge der Gegenwart org. Substanzen. Ein Zusatz von org. Substanzen, z. B. Alkohol steigert die Lichtempfindlichkeit erheblich; so dass bereits in einer viertel Stunde intensive Blaufärbung eintritt. Bei längerer Belichtung setzt sich ein Niederschlag ab. Citronensäure und Zucker wirken ähnlich wie Alkohol, Stärkekleister und Glycerin wirken schwächer; am kräftigsten wirkt Milchsäure; anorg. Säuren wirken schwach. Liesegang studierte das Verhalten verschiedener Zusätze zu molybdänsaurem Ammon auf Papier, ohne dabei hohe Empfindlichkeitsgrade zu erreichen; z. B. wurde Papier mit molybdänsaurem Ammon und Citronensäure getränkt in 1 Stunde im zerstreuten Lichte intensiv blau; ein Zusatz von Bleinitrat erhöhte die Empfindlichkeit.

Wolfram.

Wolfram findet sich in der Natur in Form wolframsaurer Salze. Es ist ein stahlgraues, hartes, stark glänzendes, sprödes Metall, welches an der Luft unverändert bleibt, aber als Pulver beim Erhitzen verbrennt.

Wolframstahl zeichnet sich durch große Härte aus und wird daher zu Messern und Werkzeugen verwendet.

Wolframdioxyd WO_2 ist ein braunes Pulver und geht beim Erhitzen in gelbes Wolframtrioxyd WO_3 über. Letzteres löst sich in Alkalien zu wolframsauren Salzen; aus diesen fällen Säuren Wolframsäure $WO(OH)_4$, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 1 Molecül Wasser (H_2O) verliert (H_2WoO_4) (Mineralgelb). — Normales wolframsaures Natrium $Na_2WO_4 + 2H_2O$ bildet farblose, im Wasser leicht lösliche Krystalle; es wird durch

[1]) Phot. Archiv 1893.

Digitized by Google

Schmelzen von Wolframerz mit Soda erhalten. — Es dient zum Imprägnieren von Stoffen, um sie unentflammbar zu machen, als Beizmittel im Kattundruck, zur Herstellung von Tonbädern für haltbare, gesilberte Albuminpapiere. 1. 1 *g* Chlorgold gelöst in 1 *l* Wasser. 2. 10 *g* Borax, 40 *g* wolframsaures Natrium gelöst in 1 *l* Wasser. Man mischt beide Lösungen zu gleichen Theilen.

Calciumwolframat wird zur Herstellung von Fluorescenzschirmen bei Röntgenaufnahmen verwendet. — Baryumwolframat dient zuweilen als weiße Farbe statt des Bleiweißes. Nickel-, Chrom-, Kobalto-, Stanno-, Ferriwolframat finden als Farbstoffe Verwendung; ferner werden Verbindungen von der Formel $Na_x(WO_3)_y$ als gelbe, rothe oder blaue Bronzen (Wolframbronzen) verwendet.

Photochemie der Wolframate. Liesegang fand 1865, dass ein zuerst mit wolframsaurem Ammon, dann mit Salzsäure behandeltes Papier im Lichte eine entschieden graue Färbung annehme. Wolframsaures Natrium auf Papier zeigt nach mehrstündiger Belichtung im Sonnenlichte keine Veränderung. Das weiße, mit wolframsaurem Natrium und Citronensäure präparierte Papier gibt dagegen nach einstündiger Belichtung im directen Sonnenlichte unter einem Negativ ein hellblaues Positiv. Dasselbe lässt sich mit Silbernitrat rothbraun verstärken, mit nascierendem Silber schwarz. Die Wolframate des Kupfers und Silbers sind nicht lichtempfindlich. Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummi werden an den belichteten Stellen unlöslich, während die unbelichteten löslich bleiben.

Uran.

Uran findet sich hauptsächlich im Uranpecherz. Es ist ein schmiedbares, sehr hartes Metall, welches an der Luft gelblich anläuft; das Pulver verbrennt beim Erhitzen mit großem Glanze. Uranverbindungen haben die Eigenschaft Strahlen auszusenden, welche nach dem Durchgang durch opake Gegenstände die Bromsilbergelatineplatte beeinflussen. (Becquerel'sche Uranstrahlen.)[1])

Uranoxydul UO_2 eisengrau oder rothbraun, verwandelt sich beim Erhitzen in Uranoxyduloxyd $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$, welches mit Säuren Uransalze gibt. Die Uransalze sind grün oder grünweiß gefärbt und oxydieren sich zu Uranylsalzen. Aus den Uranylsalzen fällen Alkalien braunes Uranhydroxydul $U(OH)_4$, Schwefelammonium gibt schwarzes Schwefeluran.

Durch Erhitzen eines Nitrates erhält man Uranoxyd $UO_2 . O = UO_3$, welches beim Erhitzen mit Salpetersäure in Uransäure $UO_2(OH)_2$ übergeht. In Verbindungen spielt die Gruppe UO_2 (Uranyl) die Rolle eines zweiwertigen Restes. Mit Laugen geben die gelben Uranylsalze gelbe Niederschläge (Uranate).

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch Auflösen des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es bildet grüngelbe, im Wasser leicht lösliche Krystalle, welche hygroskopisch sind; beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, geben hier auch Säure ab unter Bildung von basischem Salz, hinterlassen schließlich reines Oxyd und in hoher Temperatur Oxyduloxyd. Uranylnitrat löst sich auch im Alkohol und Äther. Aus der wässrigen Lösung desselben werden durch Alkalien die Uranate gefällt ($K_2U_2O_7$).

---

[1]) Becquerel'sche Strahlen werden auch ausgesandt von gelöstem Chorlithium, vom Schwefelbaryum, Gips, Chininchlorid und Sulfat; Zucker, Kalk, Glucose, Natriummolybdat, Stearin (Kissic). Eders Jahrb. 1898, S. 242.

Digitized by Google

Gelbes Blutlaugensalz bringt in den Lösungen einen braunrothen Niederschlag von Uran-Eisencyanür hervor, der jenem sehr ähnlich ist, welcher durch dasselbe Reagens in Kupferoxydsalzlösungen entsteht. Rothes Blutlaugensalz fällt sie nicht; letzteres gibt nur mit Oxydulsalzen Niederschläge. Auf dieser Reaction beruhen Verstärkungsmethoden in den Negativverfahren.

Uranverstärker nach Selle für Collodionplatten: 10 Th. Uranylnitrat und 10 *g* rothes Blutlaugensalz werden in 500—1000 *cm*³ Wasser gelöst und darin das Negativ gebadet. Die Farbe des Negativs wird infolge der Bildung von Ferrocyanuran rothbraun.

Bei Gelatine-Trockenplatten ist nach E. Vogel Eisessig zum Verstärker zuzusetzen, um der gerbenden Wirkung des Ferricyankaliums entgegen zu wirken. Durch die Einwirkung des rothen Blutlaugensalzes (Ferricyankalium) wird das Silber des Negativs in Ferrocyansilber verwandelt, gleichzeitig entsteht aus dem Ferricyankalium, Ferrocyankalium, welches am Entstehungsorte sofort rothbraunes Ferrocyanuran abscheidet, da, wie schon erwähnt, nur das gelbe Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium mit Uranylsalzen Niederschläge gibt.

Uranverstärker für Trockenplatten nach E. Vogel: 50 *cm*³ rothes Blutlaugensalz 1 : 100, 50 *cm*³ Urannitrat 1 : 100, 12 *cm*³ Eisessig. Der gemischte Entwickler zersetzt sich bald.

Zur Nachverstärkung empfiehlt Janko: 100 Wasser, 0·8 Urannitrat, 10 Eisessig, 0·2 rothes Blutlaugensalz (1898).

Bromsilberdrucke, welche sehr gründlich gewaschen wurden, können mit folgendem Uranbad getont werden: Eisessig 12 *cm*³, rothes Blutlaugensalz 1 *g*, Urannitrat 1 *g*, destilliertes Wasser 720 *cm*³. Der Farbenton geht in dem Bad von Sepia in Dunkelroth über; es wird das Bild rasch so lange gewaschen, bis die Weißen eben klar geworden sind; dann wird das Bild zwischen Fließpapier abgetrocknet.

Celloidin- und Aristocopien können mit folgenden Lösungen roth getont werden: 800 *cm*³ Wasser, 5 *g* Thiosinamin, 5—10 *cm*³ Urannitratlösung 1 : 10. (Valenta.)

Setzt man zum Fixierbad per 100 *cm*³ circa 1 *cm*³ Urannitratlösung 1 : 10, so wirkt die Lösung abschwächend auf Copien.

Platindrucke können nach Hübl mittelst der von Namias für Bromsilberdrucke empfohlenen Lösung röthlich-braun gefärbt werden: *a*) Urannitrat 10 *g*, Wasser 100 *cm*³, Essigsäure 10 *cm*³. — *b*) Ferricyankaliumlösung 1 : 10. — *c*) Rhodanammoniumlösung 1 : 2. — Man mischt vor dem Gebrauche 1000 *cm*³ Wasser mit je 10 *cm*³ *a*) *b*) *c*). Es wird vom Platin-Ferrocyanuran mechanisch festgehalten.

In den Lichtpausverfahren mit Uransalzen wird die Reductionsfähigkeit des Uranylnitrates zu Oxydulsalz durch das Licht zur Anwendung gebracht. Das entstehende Oxydulsalz hat die Eigenschaft, Gold- oder Silbersalze zu reducieren, wodurch das schwach sichtbare Bild kräftig entwickelt werden kann. Durch Schwimmenlassen auf Silbernitratlösung erhält man ein schwarzes, durch Goldchlorid ein violettes Bild. Eine Ferricyankaliumlösung erzeugt ein hellbraunes Bild.

Digitized by Google

Wothly stellte ein Urancollodion her, welches Urannitrat und Silbernitrat enthielt, und goss selbes auf ein mit Stärkekleister und Eiweiß vorpräpariertes Papier auf.

Nach Ost: 9 Th. alkoholischer Uranlösung (1 : 2), gemischt mit 1 Th. wässriger Silberlösung (1 : $^1/_2$), fügt man nach dem Filtrieren zu 16 Th. ätherreichem Collodion, welches etwas Ricinusöl und eine ganz kleine Menge Canadabalsam enthält. Das Urancollodion ist im Dunkeln 3—4 Tage haltbar.

Die Copien werden bei diesem Verfahren mit verdünnter Essig- oder Salzsäure 1 : 200 und hierauf mit Wasser gewaschen, im Schwefelcyangoldbad[1]) vergoldet, dann fixiert. Durch Zusatz von salpetersaurem Nickeloxydul wird nach Liesegang ein Chlorsilber-Uran-Collodion brillantere Drucke geben.

Man erhält mittelst Urancollodion (Wothlytypie) schöne, zarte Bilder von guter Haltbarkeit.

Uranylchlorid UO_2Cl_2 ertheilt, Chlorsilbercollodionemulsionen statt des Lithiumchlorids in Verwendung gebracht, die Fähigkeit, hart copierende Papiere zu geben.[2])

Weißes Uranylbromidpapier färbt sich nach eintägiger Belichtung in schwachem Tageslichte kaum merklich dunkler. Mit Silbernitrat lässt sich dasselbe kräftig schwarz entwickeln; rothes Blutlaugensalz gibt ein braunes Bild (lichtecht), jedoch bleiben die unbelichteten Theile nicht ganz rein. Salzsaures Naphtylamin mit Uranylbromid auf Papier aufgetragen, färbt sich nach mehrtägigem Lagern im Dunkeln sehr schwach violett; bei der Belichtung entsteht ein intensiv violettbraun gefärbter Körper; die Mischung von Uranylbromid mit dem molybdänsauren Ammon wird im Lichte intensiv grün (Liesegang).

Uranate. Die meisten Uranate entsprechen in der Zusammensetzung den Dichromaten, so das **Kaliumuranat** $K_2U_2O_7$, welches durch Fällen eines Uranylsalzes mit Kalilauge als hellorangegelber Niederschlag erhalten wird. **Natriumuranat** $Na_2U_2O_7$ wird im Großen dargestellt und als Urangelb sowie zur Darstellung des Uranglases benützt.

Urandisulfid US_2 entsteht beim Glühen des Urans im Schwefeldampf. Fällt man die Lösung eines Uranosalzes mit Ammoniumsulfid, so erhält man einen wasserhaltigen, schwarzen Niederschlag, der sich rasch oxydiert und sich leicht in Säuren löst.

Uranylsulfid UO_2S. Ammoniumsulfid fällt Uranylsalze dunkelbraun; der Niederschlag ist etwas im Wasser löslich, oxydiert sich rasch an der Luft und löst sich leicht in Säuren.

VI. Zinngruppe (Sn, Pb, Bi, Ag, Cu).

Zinn.

Das Zinn erhält man aus dem Zinnstein ($SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$). Das durch Reduction des Zinnsteins gewonnene Zinn enthält gewöhnlich Fe, As und andere Metalle beigemengt. Das Zinn aus

---

[1]) Nach Gaymet: 1000 *cm*³ Wasser, 20 Th. Schwefelcyanammonium, 1 Th. Chlorgoldnatrium.

[2]) Valenta, Phot. Corr. 1895, S. 378.

Digitized by Google

Malacca ist nahezu chemisch rein, das englische enthält Spuren von Cu und As. Das Zinn ist fast silberweiß, stark glänzend, spec. Gewicht 7·3; es ist ziemlich weich, dehnbar (Stanniol). Es besitzt krystallinische Textur, auf welche wohl auch das knirschende Geräusch beim Biegen des Metalls zurückzuführen sein dürfte. Es wird bei 200° spröde, schmilzt bei 228°. In der Weißglut verbrennt es an der Luft mit weißem, intensivem Lichte zu Zinndioxyd SnO_2. Bei niedriger Temperatur oxydiert es sich nicht und wird daher zum Verzinnen kupferner und eiserner Geräthe verwendet.

Von den Legierungen ist außer Bronze, Mannheimer Gold und dem Schnelloth noch das Britanniametall zu erwähnen; es besteht aus 9 Th. Zinn, 1 Th. Antimon und häufig noch 2—3% Zink und bis 1% Kupfer. Es findet ferner Verwendung als Zusatz zu Letternmetall, als Zinnamalgam zu Spiegelbelag, zu chemischen Geräthschaften wie Retorten, zur Herstellung von Weißblech etc.

Zinn wird beim Hintergießen des Druckgalvanos, als Zusatz zum Schriftmetall verwendet.

In heißer Salzsäure löst sich Zinn unter H-Entwicklung zu Zinnchlorür:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Durch concentrierte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu Stannosulfat $SnSO_4$ gelöst. Durch etwas verdünnte Salpetersäure wird es zu Metazinnsäure H_2SnO_3 oxydiert, welches als weißes Pulver zurückbleibt, wasserfreie Salpetersäure lässt es unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge wird es unter Bildung von zinnsaurem Kalium K_2SnO_3 gelöst.

$$Sn + 2KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 2H_2.$$

Zinnoxydul SnO bildet ein schwarzes Pulver, welches durch Erwärmen von Zinnmonohydrat mit conc. Kalilauge erhalten wird. Zinnoxyd oder Zinndioxyd SnO_2 entsteht beim Glühen von Zinn an der Luft; es bildet ein weißes, unschmelzbares Pulver, welches Glasflüsse weiß und undurchsichtig macht. (Milchglas und Email.)

Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ entsteht bei der Fällung einer Zinnchlorürlösung mit Soda als weißer Niederschlag. Zinnhydroxyd $Sn(OH)_4$ oder Zinnsäure entsteht, wenn man Zinn mit mäßig conc. Salpetersäure behandelt; es verwandelt sich beim Erwärmen unter Wasseraustritt in Metazinnsäure $SnO(OH)_2$. Durch conc. Salzsäure wird die normale Zinnsäure in colloidale Zinnsäure verwandelt, die im Wasser löslich ist. Die Metazinnsäure gibt Salze (Stannate) z. B. Natriumstannat oder zinnsaures Natrium $Na_2SnO_3 + 3H_2O$.

Durch Fällung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff erhält man schwarzbraunes Zinnsulfür SnS, aus Zinnchloridlösungen wird gelbes Zinnsulfid SnS_2 gefällt. Im Großen wird es durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt (Mussivgold).

Stannochlorid $SnCl_2 + 2H_2O$ Zinnsalz. Mit Wasser übergossen, trübt es sich unter Abscheidung von basischem Zinnchlorür und Salzsäure: $SnCl_2 + H_2O = SnCl.OH + HCl$; es muss bei der Auflösung immer salzsäurehaltiges Wasser verwendet werden. Zinnchlorür ist ein starkes Reductionsmittel und reduciert Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Goldlösungen. Aus Cyangoldlösungen scheidet alkalische Zinnchlorürlösung beim Kochen Gold aus.

Zinnsalz bildet ein wichtiges Beizmittel in der Färberei zur Herstellung von Lackfarben; in der Wollfärberei oxydiert sich oxalsaures Zinnoxydul,

Digitized by Google

Oxalsäure wird frei, Zinnoxyd fällt nieder und fixiert den Farbstoff. In der Photochromie befördert es die Bildung von Silberchlorür.

Stannichlorid $SnCl_4$ wird erhalten, wenn man in geschmolzenes Zinn Chlor einleitet, ferner beim Behandeln von Zinnchlorür mit Chlor, beim Lösen von Zinn im Königswasser. Es bildet eine stark rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser ein krystall. Salz gibt $SnCl_4 + 3\,H_2O$ (Zinnbutter). Mit heißem Wasser zersetzt es sich in Metazinnsäure und Salzsäure (Färberei). Für die Färberei sind die Doppelsalze wichtig, z. B. Pinksalz $SnCl_4 . 2\,NH_4Cl$. Das Zinnchlorid des Handels ist meist Zinnchloridnatrium $SnCl_4\,2\,NaCl$.

Im Eisenoxalatentwickler wirkt es nach Nausand beschleunigend: 3 Zinnchlorid, 2 Oxalsäure gekocht mit 500 Wasser, dann 40 Kaliumoxalat und 5 Eisenvitriol zugesetzt.

Zur Photochemie der Zinnsalze: Alle bis jetzt als Photolyten bekannten Metallsalze erleiden durch das Licht eine Reduction. Die rein org. Verbindungen werden dagegen (wenn sie nicht Bestandtheile eines lebenden Organismus sind) im allgemeinen höher oxydiert.

Es ist daher merkwürdig, dass einige Zinnverbindungen durch das Licht nicht reduciert, sondern oxydiert werden.[1])

Tränkt man geleimtes Papier mit einer wässrigen Lösung von Zinnbromür, lässt im Dunkeln trocknen, und belichtet das Papier dann 10 Minuten im directen Sonnenlichte unter einem Negative, so zeigt die weiße Fläche gar keine Veränderung. Legt man es dann in eine wässrige Lösung von Silbernitrat, so färben sich die unbelichteten Stellen sofort tief braun, während die belichteten rein weiß bleiben. Das Silbersalz wird von dem unveränderten Zinnoxydulsalz zu Metall reduciert, während dies durch das im Lichte entstandene Oxydsalz nicht geschieht. Man erhält also ein Negativ. Der Vorgang ist gerade umgekehrt, wie bei den bekannten Processen, bei welchen ein belichtetes Eisensalz die Reduction von Silber oder Platinsalzen veranlasst.

Zur Entwicklung eines solchen Zinnbildes können auch andere Reactionen verwendet werden. Nach Ditte liefern die Salze des Platins, Palladiums und Silbers mit den Salzen des Zinnoxyduls charakteristisch gefärbte Metastannate oder Stannate, während die Oxydsalze des Zinns derartige Verbindungen nicht liefern. Von diesen Entwicklern gab bis jetzt das Silbernitrat die besten Resultate. Goldchlorür erzeugt an den unbelichteten Stellen den sogenannten „Goldpurpur"; jedoch ist der Grund nicht rein zu erhalten.

Statt der Edelmetalle kann ein Molybdänat benutzt werden. Man erhält ein blaues Negativ auf weißem Grunde. Auf die Luft- und Lichtbeständigkeit dieser Verbindung hat schon Jäger im Jahre 1880 hingewiesen.[2]) Eine Farbenstoffentwicklung mit Diamidophenol, Hydrochinon etc. gelang nicht.

Die Lichtempfindlichkeit des Zinnbromürpapiers kann durch Zusatz einiger Salze und Säuren erhöht werden. Ameisensäure oder Milchsäure veranlassen, dass die Färbung der unbelichteten Stellen durch reduciertes Silber bedeutend intensiver wird, während die belichteten Stellen ebenso rein weiß werden wie bei reinem Zinnbromür. Noch kräftiger wirkt arseniksaures Natrium. Oxalsäure oder oxalsaures Natrium zerstörten die Lichtempfindlichkeit, d. h. das Silber wurde an den belichteten Stellen ebenso stark reduciert wie an den unbelichteten. Kohlensaures Natrium verändert die Empfindlichkeit nicht.

Bei der Entwicklung des Zinnbromür-Milchsäure-Papiers erhält man mit Silbernitrat ein rothbraunes Bild; mit 1%igem Goldchlorid ein violettes; mit Kaliumplatinchlorür ein fast schwarzes; mit Natriumpalladiumchlorid ein grauschwarzes.

---

[1]) Druckverfahren mit Zinnsalzen von R. Ed. Liesegang.
[2]) Vgl. Phot. Arch. 1893, p. 193.

Digitized by Google

Eine Lösung von Zinnoxydulhydrat in Ameisen-, Milch-, Essig- oder anderen org. Säuren auf Papier gibt ebenso lichtempfindliche Präparate wie das Bromür. Zinnchlorür (oder Mischungen desselben mit org. Säuren oder mit einem Alkalicarbonate) auf Papier ist dagegen unempfindlich. Nach fünfstündiger Belichtung in der Sonne reducierte es noch ebenso stark eine Silber- oder Molybdänlösung wie vorher.

Keiner der oben erwähnten Zinnphotolyten verändert sich direct im Lichte sichtbar. Der Lichteindruck ist erst durch Entwicklung nachweisbar. Es ist dies ein Nachtheil, welcher aber durch die hohe Lichtempfindlichkeit compensiert wird. Dass man Diapositive benutzen muss, um positive Bilder zu erhalten, hat das Verfahren mit dem von Lumière (mit Co-, Mn-, Ce-Salzen) angegebenen, gemein.

Von den Mischungen der Zinnsalze mit anderen Metallsalzen sind folgende bemerkenswert:

Bestreicht man Zinnchlorürpapier mit Silbernitratlösung, so erhält man ein braunes Präparat, welches sich am Lichte (durch weitere Reduction des entstandenen Chlorsilbers) dunkler schwarzbraun färbt. Ganz anders verhält sich das Silbersalz, namentlich bei Gegenwart von etwas Bromkali, auf Zinnbromürpapier. Das intensive Dunkelbraun bleicht im Sonnenlichte vollkommen aus.

Nickelformiat, Nickelacetat oder andere org. Nickelsalze, welche auf Zinnchlorürpapier gestrichen werden, veranlassen, dass sich das fast weiße Präparat nach einstündiger Belichtung schwach grau färbt. Bedeutend kräftiger wird diese Färbung beim Zinnbromürpapier. Bei Abwesenheit des Zinnsalzes würde sich keines dieser Nickelsalze verändert haben. — Rhodanammonium färbt Zinnchlorürpapier im Dunkeln grau. Nach einstündiger Belichtung in der Sonne ist es schwarz. — Zinnformiatpapier, bestrichen mit Kupfersulfat, Cersulfat oder Uranylnitrat, färbt sich nach 2 Stunden im zerstreuten Tageslichte etwas dunkler. Die hellgelbe Mischung mit Diamidophenol auf Papier färbt sich in dieser Zeit intensiv gelbbraun.

Ältere Berichte über die Lichtempfindlichkeit von Zinnverbindungen:

Völlig ausgewaschenes Zinnoxydulhydrat, bei 56° C. mit einer Lösung von Zinnoxydul in wenig überschüssiger Essigsäure digeriert, verwandelt sich in rothe Krystallkörner von Oxydul. Am Sonnenlichte werden dieselben schwarz. (Roth.)

Bei anhaltender Digestion von Stanniol mit concentrierter Essigsäure erhält man ohne Gasentwicklung eine erst gelbe, dann braune Lösung. Dieselbe hält sich im Dunkeln, selbst bei Luftzutritt, unverändert, so dass daraus reines Oxydulsalz anschießt. Im Sonnenlichte jedoch wird sie selbst in zugeschmolzenen Glasröhren (allerdings in diesem Falle langsamer als an der Luft) ohne Gasentwicklung heller, endlich nach 2—3 Wochen farblos, und enthält dann nur essigsaures Zinnoxyd. Goldlösung vermag dann keinen Purpur mehr zu erzeugen. (N. Fischer.)

Kunt machte 1854 einige Angaben über die Verwertung der Zinnsalze in der Photographie: Setzt man Zinnoxyd der Sonne aus und wäscht es dann mit Silbernitrat oder Goldchlorid, so zeigt es bedeutende Veränderungen. Bei längerer Belichtung färbt es sich allein schon im Sonnenlichte schwarz. Zinnchlorid färbt sich, wenn es genau neutralisiert und in Berührung mit einer org. Substanz den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, schon in einer halben Stunde so stark, dass sich die schmutzige Färbung ganz deutlich von der ursprünglichen weißen abhebt. — Goldpurpur verwandelt seine Farbe im Sonnenlichte in Stahlgrau. — Tränkt man Papier mit dem Zinnsalze der Färber, und setzt es nach dem Trocknen (bei gewöhnlicher Temperatur) dem Lichte eine halbe Stunde lang aus, so bildet sich beim Übergießen mit einer verdünnten Goldchloridlösung der Goldpurpur an den beschatteten Stellen viel leichter, als an den belichteten, so dass man unter einem Positiv ein Positiv erhält.

Digitized by Google

Aus einer Lösung von Zinn in verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Kochen Metazinnsäurehydrat aus. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung bei einer Temperatur von etwa 5° dem Lichte aussetzt. (Hay.)

Zinnbromür-Milchsäurepapier lässt sich mit p-Amidophenol oder Diamidophenol braun entwickeln. Indem diese Verbindungen an den belichteten Stellen oxydiert werden, erhält man unter einem Negativ ein Positiv. Da man also kein Diapositiv herzustellen braucht, wie das bei den von Lumière studierten Metallsalzen nöthig ist, ist die Verwendung der Zinnoxydulsalze bedeutend vortheilhafter als diejenige der letzteren.

Als Lichtpausprocess empfiehlt Liesegang die Verwendung von Zinnbromür-Milchsäurepapier mit Entwicklung durch molybdänsaures Ammon. Unter einer Tuschzeichnung copiert, entsteht bei dieser Entwicklungsmethode ein kräftiges, blaues Positiv. Der Grund ist bei genügender Belichtungszeit rein weiß. Aus letzterem Grunde ist dies Verfahren den Tinten- und Anilinprocessen mit Eisen-, Chrom- und anderen Salzen vorzuziehen. Fixiert wird durch Auswaschen des unzersetzten, molybdänsauren Ammons mit Wasser. Das übrigbleibende, blaue, molybdänsaure Molybdänoxyd, welches durch das Zinnsalz auf der Papierfaser fixiert ist, ist leicht und lichtbeständig.

Salpetersaures Zinnoxydul ist auf Papier lichtempfindlich, aber bedeutend weniger als das Bromür.

Blei.

Das Blei findet sich hauptsächlich als Bleiglanz PbS. Das metallische Blei hat eine bläulich weiße Farbe, ist sehr weich und beständig und ziemlich dehnbar, es verliert an der Luft seinen hellen Glanz, gibt in Berührung mit Wasser, welches Luft, Kohlensäure und Salze enthält, basisches Bleicarbonat und Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, welch letzteres etwas löslich ist. Schwefelsäure und Salzsäure bilden unlösliches Sulfat und Chlorid; Salpetersäure löst das Blei leicht zu Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$. Zink und Eisen fällen aus den Lösungen metallisches Blei. Auch in org. Säuren ist Blei leicht löslich, ebenso in Fetten und ätherischen Ölen. Blei und Bleiverbindungen sind sehr giftig. Gegenmittel sind Opium und Jodalkalien.

Das Blei findet Verwendung zu Gas- und Wasserleitungen, zur Herstellung leicht flüssiger Legierungen, zur Herstellung von Kabeln, zum Auskleiden hölzerner Kasten (z. B. beim nassen Collodionverfahren), zur Herstellung von Accumulatoren, zur Fabrication von Farben (Bleiweiß etc), zu Buchdruckerlettern (60% Pb, 25% Sb, 15% Sn), Schrott (mit 0·2—0·3% As), Fensterblei, Stereotypmetall, Druckformen in Woodburytypie, zur Herstellung von Druckformen nach Pflanzen (Auers Naturselbstdruckverfahren) etc.

Bleioxyd PbO (Bleiglätte und Massicat) entsteht durch gelindes Glühen von Bleicarbonat oder Bleinitrat. Es zieht aus der Luft CO_2 an und verseift sich infolge seiner basischen Eigenschaften mit Fetten (Pflaster). In Kalilauge ist es löslich. Bleioxyd dient zur Firnisbereitung, Glasfabrication (Flintglas), zur Verarbeitung der Krätze, das sind gold- und silberhaltige Abfälle; beim Schmelzen gehen die Edelmetalle in den Bleiregulus über und werden aus demselben durch Abtreiben gewonnen. Bleioxyd färbt sich im Lichte unter Bildung von Mennige allmählich dunkler, besonders bei Gegenwart eines Alkalis. Diese Oxydation erfolgt im rothen Lichte rascher als im violetten.

Digitized by Google

Beim Erhitzen von PbO auf 300—400° entstehen die Mennige. Sie bilden ein lebhaft rothes Pulver. Behandelt man selbes mit etwas verdünnter Salpetersäure, so bildet sich $Pb(NO_3)_2$ und ein dunkelbraunes Pulver Bleihyperoxyd PbO_2 bleibt zurück.

Bleisuperoxyd PbO_2 zersetzt sich im Lichte zu Pb_3O_4; es bildet mit Salzsäure erwärmt Bleichlorid und Chlor, mit Schwefelsäure Bleisulfat und Sauerstoff.

$$PbO_2 + 4\,HCl = PbCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$
$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + O.$$

Bleisuperoxyd wird gebildet, wenn man in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser den elektrischen Strom leitet und eine Bleiplatte als Anode benützt.

Die Accumulatoren (Sammler, Bleisammler), bestehen aus einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäße, und 2 Elektroden (aus porösem Bleimetall und porösem Bleisuperoxyd). Ein derartiges Secundärelement liefert einen Strom, und das poröse Blei, sowie das Bleisuperoxyd verwandeln sich dabei in Bleisulfat. In der Praxis lässt man die Entladung nicht soweit gehen. Beim Laden der Bleisammler bildet sich an der Kathode wieder Blei, an der Anode Superoxyd.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ entsteht beim Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder Natronlauge; mit Säuren bildet es Salze, mit Alkalien bildet es Plumbite. — Vom PbO_2 leitet sich die Orthobleisäure $Pb(OH)_4$ und die Metableisäure $PbO(OH)_2$ ab. Beide bilden Salze z. B. bleisaures Calcium Ca_2PbO_4, Bleimetaplumbat $PbPO_3$ und Bleiorthoplumbat $Pb_2PbO_4 = Pb_3O_4$ (Mennige).

Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ bildet große, weiße Krystalle, welche im Wasser leicht löslich sind. Bleinitrat dient zur Bleiverstärkung von Negativen; dem Negativsilberbad zugesetzt, soll es dieses empfindlicher machen.

Bleiverstärkung nach Eder und Toth: Das mit Eisen entwickelte und mit unterschwefligsaurem Natrium fixierte Negativ wird sehr gut gewaschen und mit folgender, filtrierter Lösung übergossen: 4 *g* Bleinitrat, 6 *g* rothes Blutlaugensalz, 100 cm^3 Wasser, sodann wird gewaschen und mit Schwefelammonium geschwärzt. (Siehe Cyanverbindungen des Eisens.)

Bleinitrat wird als Zusatz zu den gemischten Ton- und Fixierbädern empfohlen; es bildet sich lösliches **Bleidinatriumthiosulfat** $PbS_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3$, welches für sich allein schon tonend wirkt und bei Gegenwart von Silbersalzen auch Schwefelsilberbildung veranlasst.

Bei 25° C. lösen sich in einer conc., also etwa 2%igen Bleinitratlösung bis zu 24% Gelatine, die durch Gerbmittel gefällt werden. Diese Eigenschaft könnte zum Ablösen des Eastman'schen Transferotype-Papieres in der Kälte benutzt werden. (Liesegang.)

Bleisulfid PbS bildet sich durch Fällen der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff, ferner jederzeit, wenn Bleisalze mit schwefelwasserstoffhaltiger Luft in Berührung kommen.

Digitized by Google

Bleisulfat $PbSO_4$ erhält man als Niederschlag bei der Fällung der Bleisalze mit Schwefelsäure oder einem Sulfate. Es ist im Wasser sehr wenig löslich; durch Zink und Kochsalzlösung wird es reduciert:

$$PbSO_4 + 2\,NaCl + Zn = Na_2SO_4 + ZnCl_2 + Pb.$$

Schwefligsaures Blei $PbSO_3$ bildet ein weißes, unlösliches Pulver.

Unterschwefligsaures Blei PbS_2O_3 entsteht bei der Wechselwirkung von Bleisalzen, z. B. Bleinitrat mit Fixiernatron als weißer, im Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag; bei einem Überschusse an Fixiernatron bildet sich ein leicht lösliches Doppelsalz:

$$PbS_2O_3\,2\,Na_2S_2O_3;$$

letzteres scheidet in der Siedehitze Schwefelblei ab; durch Schwefelsäure wird daraus das Blei erst nach einiger Zeit angezeigt, wobei $PbSO_4$ und Schwefel abgeschieden werden, während ein Sulfat z. B. Na_2SO_4 keine Fällung hervorruft. Das Doppelsalz ist in den gemischten Ton- und Fixierbädern enthalten und wirkt auf die Copien tonend, jedoch ist der damit erhaltene Farbenton nicht haltbar, da dünne Schichten von Schwefelblei im Lichte rasch zu Bleisulfat oxydiert werden.

Bleichlorid $PbCl_2$ entsteht als weißer Niederschlag, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Salzsäure gibt. Bleichlorid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser aber löslich. Bleitetrachlorid $PbCl_4$ bildet eine äußerst schwere Flüssigkeit, spec. Gew. 3·18.

Bleijodid PbJ_2. Es bildet einen gelben Niederschlag, wenn man eine Bleilösung mit Jodkalium versetzt. Bleijodid ist im Wasser sehr schwer löslich; es wird durch das Licht unter Jodausscheidung zersetzt; ein damit präpariertes Papier unter einem Negativ belichtet, gibt mit Stärke ein blaues, nicht haltbares Bild.

Copierverfahren mit Bleisalzen: a) Bleiacetat 150, Essigsäure 2·5 cm^3, Wasser 450 cm^3. b) Kaliumjodid 150 g in 450 cm^3 Wasser. c) Gesättigte Lösung von Salmiak im Wasser. Das Papier wird 5 Minuten auf Lösung a) und nach dem Trocknen auf Lösung b) schwimmen gelassen, wodurch es lichtempfindlich wird. Zum Copieren muss es schwach feucht sein. Die Copierzeit dauert einige Secunden bis 1 Minute und das Bild erscheint grün auf gelbem Grunde. Fixiert wird in Lösung c) und dann $1^1/_2$ Stunden gewaschen. Die Bilder sind schließlich von blauvioletter Farbe.[1])

Bleibromid $PbBr_2$ bildet weiße Krystalle, zersetzt sich im Lichte unter Abgabe von Brom, wobei es nachdunkelt.

Bleicarbonat $PbCO_3$ entsteht durch Fällung eines Bleisalzes mit Ammoniumcarbonat als schweres, unlösliches Pulver. Soda und Pottasche fällen basische Carbonate; hieher gehört das Bleiweiß $2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2$, welches durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf essigsaures Blei hergestellt wird.

[1]) Phot. Corr. 1892. Brit.-Journ. of Phot. 1891, p. 613.

Digitized by Google

Es dient als Kremserweiß, Schieferweiß, Silberweiß, Schneeweiß, Venetianerweiß, Holländerweiß, Hamburgerweiß (enthalten Schwerspat) zur Herstellung von Ölfarben (Leinöl, Mohnöl), welche eine bedeutende Deckkraft zeigen. Mit anderen Farben, welche Schwefel enthalten, darf es nicht verwendet werden. Als Perlweiß ist ein mit Berlinerblau oder Indigo zur Abtonung des gelblichen Striches versetztes Bleiweiß im Handel. Bleiweiß löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure, gleichzeitig bleiben Zusätze wie Schwerspat, Thon, Bleisulfat unlöslich zurück; reines Bleiweiß verliert beim Glühen 14% an Gewicht.

Bleisilicat entsteht beim Schmelzen von Kieselsäure mit Bleioxyd. Es bildet den Hauptbestandtheil der Glasur der Töpferwaren und vieler Glassorten (Flintglas, Krystallglas).

Bleichromat $PbCrO_4$ (Chromgelb) und basisch chromsaures Blei $PbCrO_4 . PbO$ (Chromzinnober, Chromroth) bilden ziemlich unbeständige Farben.

A. R. Kalilauge fällt Bleihydrat, löslich im Überschusse; Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, löslich in Salpetersäure und daraus durch Schwefelsäure als weißes Bleisulfat fällbar. Salzsäure fällt weißes Bleichlorid, welches in heißem Wasser löslich ist; Kaliumchromat und Jodkalium erzeugen gelbe Niederschläge.

Wismut.

Wismut findet sich gediegen und als Schwefelwismut. Es hat eine weiße Farbe mit einem Stich ins Röthliche; es ist spröde, schmilzt bei 268—270° und leitet den elektrischen Strom umso besser, je niedriger die Temperatur ist. An trockener Luft bleibt es unverändert, an feuchter oxydiert es nur oberflächlich. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit schwacher, bläulichweißer Flamme und gibt einen gelben Rauch. Mit Salpetersäure bildet es Wismutnitrat, Salzsäure löst es nicht.

Die Wismutlegierungen mit Blei und Zinn sind sehr leicht schmelzbar (Rose'sche Metall schmilzt bei 94° C., Wood'sche Legierung bei 60·5° C.; 4 Th. Bi, 2 Th. Pb, 1 Th Sn, 1 Th Cd).

Wismutoxydul BiO bildet ein grauschwarzes Pulver. Wismutoxyd Bi_2O_3 bildet ein gelbes Pulver. Wismutpentoxyd Bi_2O_5 ist braunroth; es verwandelt sich beim Erhitzen in braunes Wismutdioxyd BiO_2. Wismuthydroxyd $Bi(OH)_3$ entsteht beim Vermischen wässriger Lösungen der Wismutsalze mit Kalilauge als weißer Niederschlag, der bei 100° in BiO—OH übergeht.

Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 + 5\,H_2O$ bildet große Krystalle, die sich in sehr wenig Wasser bei Zusatz von Salpetersäure leicht lösen, mit viel Wasser wird basisches Wismutnitrat $BiO—NO_3$ gefällt. Wismutnitrat ertheilt Albuminbildern einen kastanienbraunen Ton. Basisches Wismutnitrat und gerbsaures Wismut (Dermatol) finden in der Medicin Verwendung.

Schwefelwismut Bi_2S_3 erhält man beim Fällen eines Wismutsalzes mit Schwefelwasserstoff als braunen Niederschlag.

Wismutchlorid $BiCl_3 + H_2O$ erhält man durch Auflösen des Metalles im Königswasser. — Mit Wasser bildet es weißes Wismut-

Digitized by Google

oxychlorid BiOCl. — Wismutchlorür $BiCl_2$ bildet eine schwarze, mattglänzende Masse.

Die Wismutsalze sind lichtempfindlich.

Liesegang tränkte Papier mit einer Lösung von Wismutcarbonat in Salzsäure; das Papier bräunte sich dem Lichte ausgesetzt rasch; es gibt aber nicht die Tiefe wie Chlorsilber; Natriumoxalat, Oxalsäure, phosphorsaures und schwefelsaures Natrium, Zucker, Gummi arabicum, einige alkoholische Harzlösungen vergrößern die Empfindlichkeit und die Intensität der Färbung; während Soda die Färbung verhindert; Citronensäure und Weinsäure setzen die Empfindlichkeit herab; Glycerin macht es unempfindlich. Im Dunkeln verschwindet die Färbung schon nach 24 Stunden, da sich aus dem Chlorür das Chlorid zurückbildet. Das Chlorürbild kann man mit neutralem oder alkalischem Pyrogallol, Amidophenol, Metol etc. nicht entwickeln; Goldchlorid wird an den belichteten Stellen reduciert; Silbernitrat und Kaliumplatinchlorür werden nicht reduciert.

Wismutchlorid mit Goldchlorid gemischt, wird am zerstreuten Lichte schon nach einer $^1/_4$ Stunde grauschwarz, schließlich tief blauschwarz. Die chromgelbe Mischung von Eisenchlorid mit Wismutchlorid entfärbt sich bei der Belichtung rasch und vollständig.

A. R.: Schwefelwasserstoff gibt braunes Schwefelwismut, Wismutchlorid, gibt mit Wasser weißes, basisches Oxychlorid.

Silber.

Das Silber findet sich häufig gediegen und enthält dann gewöhnlich Gold, Kupfer oder Quecksilber und auch andere Metalle. Die wichtigsten Silbererze sind: Silberglanz Ag_2S, Silberkupferglanz $(AgCu)_2S$, Rothgültigerz oder Pyrargyrit Ag_3SbS_3, Sprödglaserz, Schwarzgültigerz oder Stephanit Ag_5SbS_4, Polybasit $9\,(Ag_2Cu_2)S + (SbAs)_2S_3$ und Silberhornerz AgCl; weniger wichtig sind lichtes Rothgültigerz oder Proustit Ag_3AsS_3, Silberantimonglanz $AgSbS_2$, Silberbromid AgBr, AgJ etc.

Das Silber wird aus seinen Erzen nach drei verschiedenen Verfahren gewonnen:

a) Man legiert es mit Blei. Das silberhaltige Blei wird dann bei Luftzutritt geschmolzen, um das Blei zu oxydieren: Treibarbeit.

b) Nach dem zweiten Verfahren verbindet man das Silber mit Quecksilber, welches man durch Destillation entfernt: Amalgamationsprocess.

c) Man bringt das Silber als ein Salz in Lösung und fällt es mit Kupfer aus: Hydrometallurgischer Process.

Selbst das reinste Silber des Handels enthält Spuren anderer Metalle. Das sogenannte Werksilber enthält Kupfer nebst Spuren fremder Metalle. Um reines Silber zu erhalten, wird das Werksilber in Salpetersäure gelöst und aus der erhaltenen Lösung der Nitrate mittelst Salzsäure Chlorsilber gefällt:

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl.$$

Letzteres wird dann nach einer der verschiedenen Methoden reduciert.

Schmelzprocess: Man mischt 4 Th. Chlorsilber und 3 Th. calcinierte Soda und füllt einen hessischen Tiegel zum Theile mit dem trockenen Gemenge und erhitzt.[1])

[1]) Siehe: Anleitung zur Verarbeitung phot. Rückst. S. 37.

Digitized by Google

Das gewöhnliche Silber ist ein rein weißes, stark glänzendes Metall vom specifischen Gewichte 10·5; es ist ziemlich weich, sehr dehnbar, schmilzt bei 954° C. Mit den Halogenen verbindet sich das Silber direct; bei der Einwirkung von Salzsäure bedeckt es sich mit einer Schichte von Chlorsilber. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direct, Schwefelwasserstoff erzeugt Schwefelsilber. In Salpetersäure löst es sich sehr leicht, das dabei gewonnene Silbernitrat bildet den Ausgangspunkt für die Herstellung der lichtempfindlichen Präparate. Mit starker Schwefelsäure gekocht, wird es zu Silbersulfat gelöst.

$$Ag_2 + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Silber bildet so wie das Zinn eine Modification, die den elektrischen Strom nicht leitet, sich im Wasser mit tiefrother Farbe löst und colloïdales Silber genannt wird; man erhält dasselbe durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrome.

Carey Lea[1]) unterscheidet ein „allotropisches", ein „mittleres" und ein „gewöhnliches" Silber. Im allotropischen sind die Atome am wenigsten vereinigt, in der mittleren Form sind schon mehrere Atome vereinigt und das gewöhnliche Silber besteht aus Molecülcomplexen. Das allotropische Silber kann durch Belichtung in 2—3 Tagen in mittleres und nach Monaten in gewöhnliches Silber übergehen.

Die meisten Silbermünzen (Thaler, Mark, Gulden, Francs) bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer. Die englischen Schillings enthalten 92·5% Silber. Die gewöhnlichen Silberlegierungen sind zwölflöthig, d. h. sie enthalten 75% Silber. In Österreich gelten folgende gesetzliche Silberlegierungen: Nr. 1 enthält 95%, Nr. 2 90%, Nr. 3 80%, Nr. 4 75% Silber.

Für die Photochemie und für die praktische Photographie bilden die Silberverbindungen die wichtigsten Körper; manche Silberverbindungen zeichnen sich unter gewissen Umständen durch eine enorme Lichtempfindlichkeit aus, die bisher an keinem anderen lichtempfindlichen Körper in diesem Grade erkannt wurde. Es eignen sich solche Silberverbindungen zur Erzeugung eines Bildes in der Camera obscura; sie bilden daher die Grundlage für die Negativprocesse, und da die Negative den Ausgangspunkt zur Herstellung photographischer Positive bilden, so muss das Silber als die Basis der gesammten Photographie bezeichnet werden.

Große Quantitäten Silber finden zum Zwecke der Versilberung Anwendung. Man erzeugt silberplattierte Waren, bei denen das unedle Metall einen Überzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze erhält. — Man unterscheidet ferner eine Feuerversilberung mit Silberamalgam, kalte Versilberung auf trockenem und nassem Wege und galvanische Versilberung mit

[1]) Amer. Journ. of Phot. 1891, p. 264.

Digitized by Google

Cyansilber-Cyankalium, ferner erzeugt man Silberspiegel, welche die Quecksilberspiegel fast ganz verdrängen.

Oxyde des Silbers. Das früher als Silbersuboxyd Ag_4O bezeichnete Oxyd wurde in neuerer Zeit meist als colloidales Silber erkannt. Silberoxyd Ag_2O entsteht bei Einwirkung des Sauerstoffes auf Silber bei 15 Atmosphärendruck als schwarzbraunes Pulver. Silbersuperoxyd AgO entsteht durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber, ferner durch Zersetzung einer Silberlösung mittelst des galvanischen Stromes als schwarzes Pulver, welches beim Erwärmen den Sauerstoff verliert. Es ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydierende Eigenschaften zeigt.

Silberhydroxyd $AgOH$ entsteht bei der Fällung des Silbernitrates mittelst Kalilauge; es zerfällt jedoch sofort unter Wasserabgabe zu Silberoxyd: $2\,AgOH = Ag_2O + H_2O$. Silberoxyd löst sich im Wasser 1 : 3000 unter Bildung von Hydrat; diese Lösung reagiert stark alkalisch und zersetzt selbst Kochsalz unter Bildung von $AgCl$ und $NaOH$. — Wenn man Silberoxyd mit Ätzammoniak digeriert, so entsteht das höchst explosive Knallsilber (NH_3Ag); es entsteht auch durch Zusatz von Ätzkali zu einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung.

Silbernitrat $AgNO_3$ bildet farblose, große, durchsichtige Krystalle, die sich bei Gegenwart organischer Substanzen am Lichte schwärzen.

Mit Silbernitrat bestrichenes Papier wird am Lichte gebräunt. Auf der Haut erzeugt es bei der Einwirkung des Lichtes intensiv schwarze Flecke, indem das Silbersalz reduciert wird, wobei sich Silber ausscheidet. Es schwärzt auch bei innerlichem Gebrauche allmählich die Haut (Argyrie), besonders dort, wo sie dem Lichte ausgesetzt wird.

Die Silberflecke an den Fingern können mit Cyankalium leicht entfernt werden. Statt dieser gefährlichen Procedur mit dem giftigen Salze verwendet Verfasser rothes Blutlaugensalz und Fixiersalz, welches abwechslungsweise auf die mit Wasser befeuchteten geschwärzten Stellen gebracht wird; schließlich entfernt man durch Abreiben mit Bimsstein die letzten Spuren der Silberflecke. Abwechselnde Behandlung mit Chlorwasser oder Chlorkalklösung und Ammoniak oder Jodsalz und Fixiersalz führt ebenfalls zum Ziele.

Aus Kleidungsstücken entfernt man Silberflecke entweder mit Cyankalium oder mittelst Kupferchlorid, welches Chlorsilber bildet; letzteres wird mit Fixiersalz gelöst. Weiße Wäsche behandelt man mit frisch bereiteter, verdünnter Lösung von Kaliumpermanganat in Salzsäure und fixiert schließlich mit unterschwefligsaurem Natrium.

100 Th. kaltes Wasser lösen 122 *g* Silbernitrat, 100 *g* heißes Wasser (110° C.) lösen 1110 *g* Silbernitrat, die gesättigte Lösung siedet erst oberhalb 125° C., in 100 cm^3 heißem Weingeist werden 25 *g* Silbernitrat gelöst. Es schmilzt bei 198°; das geschmolzene Salz wird auch Höllenstein (Lapis infernalis) genannt. In der Glühhitze wird das Salz unter Zurücklassung von metallischem Silber zersetzt. Die meisten Metalle bewirken Reduction, jedoch wird nicht für 1 Äq. des zugesetzten Metalles 1 Äq. Silber ausgeschieden, z. B. fällt

Digitized by Google

Blei nur $^3/_4$ Äq. Silber aus, wenn sämmtliches Silber gefällt ist, haben sich bereits 2 Äq. Blei gelöst; ähnlich verhalten sich Zink, Eisen, Cadmium, Zinn, Antimon und Aluminium. — Kaliumsulfhydrat fällt theils Schwefelsilber, theils metallisches Silber; Chlor und Jod erzeugen neben Chlor- oder Jodsilber Chlorsäure und Jodsäure; Brom aber neben Bromid unterbromige Säure. — Uranoxydul reduciert zuerst Silbersalz zu Silberoxydul und dann erst wird Silber abgeschieden:

$$4AgNO_3 + UO_2 = U(NO_3)_4 + 2Ag_2O$$
$$2Ag_2O + Ur(NO_3)_4 = UO_2(NO_3)_2 + 2AgNO_3 + Ag_2.$$

Ammoniak erzeugt anfangs einen weißen, rasch braunschwarz werdenden Niederschlag von Ag_2O; bei Überschuss der Fällungsmittel wird der Niederschlag wieder gelöst:

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH = Ag_2O + NH_4 . NO_3 + H_2O$$
$$2AgNO_3 + 4NH_4OH = (AgNH_3)_2O + 2NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Filtriert man jedoch die Flüssigkeit ab, bevor noch die Lösung desselben stattgefunden hat, so bekommt man ein Filtrat, welches beim Abdampfen und nachfolgendem Abkühlen Monoammoniaksilbernitrat $AgNO_3 . NH_3$. abscheidet. Diese Verbindung schwärzt sich im Lichte. — Wenn man Ammoniak durch eine concentrierte Silbernitratlösung leitet, so entsteht Diammoniaksilbersalz $AgNO_3 . 2NH_3$; dasselbe Salz entsteht bei hinreichendem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu neutraler Silbernitratlösung (ammoniakalische Silbernitratlösung); es bildet luftbeständige Krystalle. — Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf gepulvertes Silbernitrat entsteht Triammoniaksilbernitrat $AgNO_3 . 3NH_3$. (Neues Handwörterbuch der Chemie von Dr. v. Fehling).

Das Silbernitrat bildet Doppelverbindungen, z. B. $AgNO_3 . AgBr$, ferner $AgNO_3 . AgCl$, $(AgNO_3)_2AgJ$, $(AgNO_3)_2AgCN$, wovon speciell die ersteren in der phot. Praxis sich häufig bilden können, wenn die Silberhaloidsalze mit überschüssiger Silbernitratlösung zusammenkommen.

Weitere Doppelsalze bildet Silbernitrat mit den Nitraten von Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium, z. B. $AgNO_3 . NH_4NO_3$, $AgNO_3 . KNO_3$ etc.

Die Darstellung des Silbernitrates geschieht durch Auflösen von Silber in Salpetersäure:[1])

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$$

und Eindampfen der Lösung, Schmelzen der Masse, welche dann aus Wasser umkrystallisiert wird.

Bei der Darstellung von salpetersaurem Silber ist zu berücksichtigen, ob chemisch reines Silber oder kupferhaltiges Silber zur Verarbeitung vorliegt; in letzterem Falle gestaltet sich der Vorgang complicierter, indem es nicht ganz leicht ist, das Kupfernitrat vom Silbernitrat vollständig zu trennen.

---

[1]) Ausführliche Mittheilungen siehe: A. Lainer, Anleitung zur Verarbeitung phot. Rückstände 1895. Knapp in Halle a. S.

Digitized by Google

Um zu erkennen, ob ein Silber kupferhaltig ist, löst man etwas davon in Salpetersäure unter Zusatz von Wasser und Erwärmen auf. Eine kupferfreie Lösung ist farblos, bei Gegenwart von Kupfer erscheint sie grünlich; diese Färbung ist leichter erkennbar, wenn man die mit der Lösung gefüllte Eprouvette über weißes Papier hält und von oben durch die Flüssigkeit sieht. Genauer ist die chemisch-analytische Probe mit Ammoniak; man versetzt die zu prüfende Silberlösung so lange mit Ätzammoniak, bis der entstehende Niederschlag wieder verschwindet; bei Gegenwart geringer Mengen Kupfer hat die Lösung einen bläulichen Schimmer, bei viel Kupfer ist sie kräftig blau gefärbt; ist kein Kupfer vorhanden, so ist die Lösung farblos.

Das Auflösen des Silbers[1]) geschieht entweder derart, dass man das abgewogene Quantum partienweise in die bestimmte Menge Salpetersäure einträgt, oder indem man das gesammte Silber mit einem Theil der Säure übergießt und diese unter Erwärmen einwirken lässt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, dann neue Säure zugießt und so fort, bis die Lösung erfolgt ist.

Manche verwenden zur Lösung Salpetersäure mit dem spec. Gew. 1·3 und zwar dasselbe Gewicht, als aufzulösendes Silber vorhanden ist, oder bei einer Säure mit dem spec. Gew. 1·2 die $1^1/_2$fache Menge.[2]) Concentrierte Salpetersäure muss auf alle Fälle verdünnt werden; es empfiehlt sich $^1/_3$—$^1/_4$ Volumen Wasser zuzusetzen.

Das zerkleinerte Silber kommt entweder in eine tiefe Porzellanschale oder in einen dünnwandigen Kochkolben, in welch letzteren man einen kleinen Trichter einsetzt.

Ist das gesammte Silber gelöst, so dampft man die Lösung zur Trockene ab, schmilzt den Rückstand, löst ihn in dest. Wasser, filtriert eventuell und concentriert die in der Abdampfschale vereinte Silbernitratlösung so weit, bis sich ein mit dem Glasstab entnommener Tropfen an der Luft infolge Ausscheidung von Krystallchen trübt oder bis an der Oberfläche der Lösung oder am Rande derselben Krystallbildung eintritt.

Nun wird die Schale an einen staubfreien Ort gestellt. Am kommenden Tage werden sich bereits eine große Menge Krystalle, aus Silbernitrat bestehend, gebildet haben. Je langsamer die Lösung erkaltet und je ruhiger dieselbe steht, desto größere Krystalle erhält man. War die Lösung zu concentriert, so bildet sich ein Krystallbrei. In dem Falle versetzt man die Masse mit Wasser, erwärmt und lässt nochmals krystallisieren.

Die erhaltenen Krystalle werden etwas sauer reagieren, wenn sie aus saurer Lösung hergestellt wurden. Aus sauren Lösungen geht die Krystallisation bedeutend schneller vor sich.

Um die Krystalle säurefrei zu erhalten, löst man sie in warmem Wasser auf und lässt sie daraus abermals krystallisieren; noch besser ist es, die Krystalle vor dem Auflösen längere Zeit bei 166—170° C. zu trocknen oder bei 200° zu schmelzen.[3])

Reines, krystallisiertes Silbernitrat bildet wasserfreie, farblose Tafeln ($AgNO_3$), welche neutral reagieren und am Lichte unverändert bleiben.

---

[1]) Über Geräthschaften zum Auflösen etc. siehe A. Lainers: „Anleitung zu den Laboratoriums-Arbeiten" S. 32.

[2]) Die Salpetersäure mit dem spec. Gew. 1·2 enthält 32·1% HNO_3, die concentrierte Säure, spec. Gew. 1·4, enthält 66% HNO_3.

[3]) Hält man die gelbliche Schmelze längere Zeit in Fluss, so entsteht Silbernitrit und Silberoxyd.

Digitized by Google

Bei kupferhaltigem Silber unterscheidet man *a*) Methoden, welche auf der vorhergehenden Herstellung reinen Silbers beruhen,[1]) und *b*) Methoden, welche die Herstellung reinen Silbernitrates direct aus kupferhaltigen Lösungen bezwecken. — Für photographische Zwecke genügt häufig die Herstellung von Silbernitratlösungen mit bestimmtem Gehalte.

Um Silbernitrat auf seine Reinheit zu untersuchen, löst man eine kleine Quantität desselben in destilliertem Wasser und fällt daraus das Silber als Chlorsilber durch Zusatz von etwas Salpetersäure und verdünnter, chemisch reiner Salzsäure. Ein Theil des Filtrates wird auf einem Uhrglase am Wasserbade verdampft; es darf kein Rückstand bleiben.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass nicht nur das Stangensilber Salpeter enthalten kann, sondern dass auch das Silbernitrat in Krystallform Kaliumnitrat bindet.[2])

Wenn Silber, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst wurde, Kohle enthält, so wird das Silbernitrat beim Schmelzen schwarz, indem sich pulveriges Silber ausscheidet; ebenso bei Gegenwart von Kupferoxyd.

Ein Gehalt an Kupfernitrat färbt das Silbersalz grün; der Kupfergehalt wird durch Zusatz von Salmiakgeist zur Silberlösung leicht kenntlich, indem Blaufärbung eintritt.

Wird geschmolzenes Silbernitrat zu lange oder zu stark erhitzt, so bildet sich salpetrigsaures Silber $AgNO_2$. Kleine Mengen desselben erkennt man durch Fällung mittelst Jodkalium und Versetzen des Filtrates mit wenig Schwefelsäure und gekochter Stärke. Letztere wird bei Gegenwart von salpetriger Säure blau.

Um salpetrige Säure oder ihre Salze zu erkennen, wurde auch folgende Probe vorgeschlagen: Eine concentrierte Lösung wird mit einer Auflösung von 1 *g* Magentaroth in 100 *g* Eisessig versetzt; war salpetrige Säure oder eines ihrer Salze zugegen, so verwandelt sich die violette Färbung in Gelb, und dieser Farbenwechsel wird durch Wasserzusatz nicht rückgängig; dagegen geschieht letzteres bei anderen freien Mineralsäuren.

Man kann ein Silberbad von salpetrigsaurem Salz befreien, wenn man zu 200 cm^3 Silberbad circa 9 Tropfen Salpetersäure zusetzt und das Bad einige Tage stehen lässt; die freiwerdende, salpetrige Säure setzt sich allmählich in Salpetersäure um.

Ein Bleigehalt ist mit chlorfreiem Glaubersalz nachweisbar, indem dessen Lösung (1 : 10) einen weißen Niederschlag von Bleisulfat erzeugt. Eine dunkelgelbe Farbe des durch Jodkalium in einer Silbernitratlösung entstehenden Niederschlages von Jodsilber deutet ebenfalls auf einen Bleigehalt.

Salpeter im Silbernitrat wird erkannt, wenn man eine Probe desselben im Porzellantiegel bis zur völligen Zersetzung glüht und hierauf den befeuchteten Rückstand mit Lackmuspapier prüft. Wird

[1]) Siehe ebendaselbst S. 56, 59 und 63.
[2]) A. Ditte, (Comptes rendus) Phot. Wochenbl. 1887.

Digitized by Google

rothes blau, so ist Salpeter im Höllenstein enthalten. Oder man versetzt eine concentrierte Lösung tropfenweise mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Erfolgt eine Trübung, so ist ein Alkalisalz zugegen; erfolgt keine Trübung, so setzt man eine gleiche Menge Alkohol zu, welche jede Spur eines Alkalisalzes zu Boden schlägt.

Über quantitative Silberbestimmungen siehe S. 50.

Silbernitrit $AgNO_2$ erhält man als weißes, krystallinisches Pulver beim Mischen warmer conc. Lösungen von Natriumnitrit mit Silbernitrat. Es bildet sich auch beim Kochen von Silbernitratlösung mit Silberpulver.

Schwefelsilber Ag_2S bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf metallisches Silber oder durch Fällung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien (Schwefelleber). Schwefelsilber wird durch Cyankalium gelöst; auch Salpetersäure löst Schwefelsilber im Gegensatze zu den Sulfiden der anderen Edelmetalle und des Quecksilbersulfids; in Schwefelammonium ist es unlöslich. Gegen Licht und Luft ist es in dichtem Zustande unveränderlich; in den zarten Schichten, wie es sich bei der Schwefeltonung bildet, es ist sehr wenig beständig. In größerer Menge erscheint Schwefelsilber schwarz, im Zustand feinster Vertheilung gelblichbraun.

Bei der Fällung der Fixierbäder mit Schwefelleber etc. wird Schwefelsilber erhalten; kocht man gebrauchte Fixierbäder, so scheidet sich ebenfalls Schwefelsäure ab. Wird Schwefelsilber mit Eisen oder Blei geschmolzen, so gibt es den Schwefel an das Metall ab. Beim Erhitzen von Schwefelsilber an der Luft verwandelt es sich unter Abgabe von Schwefeldioxyd sehr langsam in Metall, nur bei sehr vorsichtigem Rösten bildet sich Silbersulfat.

Silbersulfat Ag_2SO_4 erhält man als schwer lösliches, lichtempfindliches Krystallpulver durch Eindampfen von Silbernitrat mit Schwefelsäure oder Lösen von Silber in heißer Schwefelsäure oder Fällen von Silbernitrat mit Glaubersalzlösung. Im Silberbade kann es Störungen beim Negativprocesse hervorrufen.

Silbersulfit Ag_2SO_3 entsteht beim Vermischen von Silbernitrat mit wässriger, schwefliger Säure, oder einem Alkalisulfit, als weißer Niederschlag; Sulfit im Überschusse wirkt lösend unter Bildung eines Doppelsalzes, z. B. $Ag_2SO_3Na_2SO_3$. Silbersulfit ist wenig beständig und färbt sich am Lichte dunkelpurpurn und schwarz. Beim Erhitzen auf 100° zerfällt es in Silbersulfat und Silber. Es löst sich wenig im Wasser, leicht im Ammoniak.

Silberthiosulfat $Ag_2S_2O_3$ entsteht neben Schwefelsilber, wenn man mäßig verdünnte Fixiersalzlösung in überschüssige conc. Silbernitratlösung gießt. Es bildet ein schneeweißes, im Wasser wenig lösliches Pulver, welches leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$. Es bildet sich in Nega-

Digitized by Google

tiven und Copien, wenn die Fixierbäder schon übermäßig ausgenützt wurden, und macht sich durch das Entstehen gelber Flecke bemerkbar.

Mit den Alkalithiosulfaten bildet es die leichtlöslichen Doppelsalze der Formel $Ag_2S_2O_3 . 2\overset{I}{M}_2S_2O_3$ und die schwerlöslichen Doppelsalze $Ag_2S_2O_3 . \overset{I}{M}_2S_2O_3$.

Silberdinatriumthiosulfat $Ag_2S_2O_3\,2Na_2SO_3 + 2H_2O$ entsteht beim Fixieren der Negative und Copien, also beim Auflösen von AgJ, AgBr oder AgCl oder aus $AgNO_3$ in überschüssigem Natriumthiosulfat. Es kann durch Alkohol daraus gefällt werden und bildet seidenglänzende Blättchen, die sich im Wasser leicht lösen; ist licht- und luftbeständig; bei 100° schwärzt es sich durch Bildung von Schwefelsilber. Wollte man fixierte und unvollständig gewaschene Negative oder Copien, welche noch Silberdinatriumthiosulfat enthalten, mit Alaun behandeln, so geht mit dem Silbersalz folgender Process vor sich:

$$Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Ag_2SO_4 + 3SO_2 + S_3.$$

Nach einigen Stunden oder sofort in der Wärme scheidet sich Schwefelsilber ab. (Siehe auch Seite 118.)

Silbernatriumthiosulfat $Ag_2S_2O_3Na_2SO_3 + H_2O$ bildet sich, wenn beim Auflösen der Silberhaloidsalze nicht genügend Fixiersalz vorhanden ist, um das Doppelsalz zu bilden. Es ist schwer löslich und scheidet sich flockig ab. Der flockige Niederschlag wird nur schwer vom Wasser gelöst, er zeigt nur geringe Beständigkeit.

Silbercarbonat Ag_2CO_3 erhält man durch Fällen einer Silberlösung mit Soda oder Pottasche als ein blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, im Wasser fast unlösliches Pulver, welches beim Glühen metallisches Silber hinterlässt. Es ist lichtempfindlich. Im Ammoniak löst es sich leicht, wobei sich nach Eder $Ag_2CO_3 . 4NH_3$ bildet.

Silberchlorat $AgClO_3$ wird durch Auflösen von Silberoxyd in Chlorsäure erhalten, es schwärzt sich am Papier so rasch wie Silbernitrat.

Silberphosphat Ag_3PO_4 erhält man als gelben Niederschlag, wenn Lösungen von Silbernitrat und Natriumphosphat gemischt werden. Nach Hübl ist es 5- bis 10mal lichtempfindlicher als Chlorsilber. Ein Silberphosphatpapier bedingt jedoch Negative von so übermäßiger Deckung, wie eine solche für kein anderes lichtempfindliches Salz nothwendig ist. Das Papier copiert schwarz und behält auch nach dem Fixieren eine schwarze Farbe mit einem unschönen grünlichen Stich. (Hübl.)

Silberarsenit Ag_3AsO_3 eigelb, Silberarsenat Ag_3AsO_4 purpurfarben, Silberchromat Ag_2CrO_4 und Silberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ sind scharlachroth.

Digitized by Google

Silberfluorid $AgFl$ entsteht durch Auflösen des Silberoxyds oder Carbonats in Flussäure; es entsteht aber nicht bei der Wechselwirkung der Salze. Fluorsilber bildet eine zerfließliche Masse. Bei der Elektrolyse von Fluorsilber zwischen Silberelektroden scheidet sich Silbersubfluorür Ag_2Fl an der Anode in krystallinischen, bronzefarbenen Blättchen ab; es entsteht auch beim Erwärmen von Silberfluorid mit Silberpulver.

Silberhaloidsalze, Chlorsilber $AgCl$, Bromsilber $AgBr$ und Jodsilber AgJ bilden sich bei der Wechselwirkung von Silbernitrat mit löslichen Haloidsalzen, z. B. $NaCl$, $SrCl_2$, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$ resp. KBr, NH_4Br, $CdBr_2$, $ZnBr_2$ und KJ, NH_4J, SrJ, CdJ_2 etc.

Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber werden im Vereine mit einem Chlor, Brom oder Jod absorbierenden Stoffe (Sensibilisator) als lichtempfindliche Präparate in Verwendung gebracht, und zwar findet das Chlorsilber hauptsächlich in den Copierverfahren, zur Erzeugung der positiven Bilder, Jodsilber im nassen Collodionverfahren und Bromsilber im Trockenplattenprocesse zur Herstellung der Negative, sowie für die Vergrößerungs- und Contactphotographie, Verwendung.

Auf keine Weise kann das Verständnis für die Chemie der photographischen Verfahren besser vermittelt werden, als durch einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung dieser Verfahren, welche hier in kurzen Grundzügen folgt.[1])

Die Entwicklung der Photographie mit Silbersalzen.

Der praktische Arzt und Professor der Philologie J. H. Schulze in Halle a. S. beobachtete 1827, dass ein Gemenge, welches aus Kalk, Silbernitrat und Calciumnitrat bestand, sich im Lichte schwärzte. Er benützte diese Lichtwirkung, um durch Schablonen hiedurch Lichtbilder zu erzeugen.

Hellot fand 1737, dass eine Schrift mit einer Lösung von Silber in Scheidewasser hergestellt, unsichtbar erscheine, aber nach Monaten oder in der Sonne schon nach einer Stunde hervortritt; er führte jedoch die eingetretene Schwärzung auf einen Schwefelgehalt des Scheidewassers zurück.

Prof. Beccarius in Turin constatierte 1757 die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers.

Der Apotheker und Chemiker C. W. Scheele in Upsala verwendete 1777 ein mit Chlorsilber bestrichenes Papier zur Untersuchung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums und erkannte die Wirkung des Lichtes als einen Reductionsprocess; er fand, dass unter Wasser belichtetes Chlorsilber an jenes Chlor abgebe. Der protestantische Prediger Jean Senebier bestätigte die Resultate von Scheele's Forschungen und constatierte, dass das violette Licht am schnellsten und intensivsten wirkt, während die weniger brechbaren Strahlen geringere Wirkungen ausüben.

---

[1]) Ausführliche Geschichte der Photographie, siehe „Eders Handbuch d. Ph."

Digitized by Google

Der Physiker und Chemiker T. Wedgwood verwendete (1802) lichtempfindliche Silbersalzpapiere zur Herstellung von Schattenbildern von Gemälden und Zeichnungen. Der berühmte Physiker und Chemiker Davy[1]) setzte Wedgwood's Versuche fort und es gelang ihm, sehr kleine Bilder eines Sonnenmikroskopes auf Silbernitratpapier zu erzeugen; jedoch gelang es noch immer nicht, die Bilder vollkommen zu fixieren.

Die ersten, dauerhaften Lichtbilder erzielte der mit mechanischen, physikalischen und chemischen Problemen sich beschäftigende, ehemalige Seminarist, (später Professor und Soldat) J. Nicephore Niépce,[2]) welcher Asphalt in Lavendelöl gelöst auf eine gut polierte, versilberte Platte auftrug, letztere sodann in der Camera belichtete und das unbelichtete Harz mit einer Mischung von 1 Th. Lavendelöl und 6 Th. Petroleum auflöste. Niépce suchte das erhaltene Bild in ein Positiv zu verwandeln, indem er die freigewordenen Stellen der Platten mit Joddämpfen behandelte und dann den Asphalt vollständig entfernte.

Durch den Optiker Chevalier wurde Niépce mit dem Maler und Dioramenbesitzer Daguerre,[3]) welcher sich ebenfalls mit photographischen Versuchen beschäftigte, bekannt gemacht. Niépce und Daguerre schlossen am 14. December 1829 einen Vertrag ab, um gemeinschaftlich an Niépce's Erfindung weiter zu arbeiten. Niépce starb jedoch 1833, und Daguerre setzte auf Grund der von Niépce übernommenen Erfahrungen seine Experimente fort. Auch Daguerre behandelte seine Platten für Schwärzungszwecke mit Jod und erkannte zufällig die Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Jodsilberschichte, da sich ein auf einer solchen Schichte liegender Löffel in den Conturen vollkommen abzeichnete. Daguerre belichtete nun Jodsilberschichten in der Camera und erhielt nach stundenlanger Belichtung thatsächlich ein sehr schwaches, aber scharfes Bild. Seine weiteren Versuche brachten keinen Fortschritt, bis ihm abermals der Zufall hilfreich zustatten kam. Er legte gelegentlich eine zu kurz exponierte Platte in einen Kasten und fand anderen Tags zu seiner Überraschung ein scharfes und deutliches Bild auf derselben vor. Er suchte die Ursache dieser Erscheinung zu ergründen und fand selbe in dem im Kasten in einem offenen Gefäße aufbewahrten Quecksilber. Er erwärmte nun Quecksilber in flachen Schalen, legte die belichtete Platte darüber und sah, dass sich die Dämpfe an den belichteten Stellen condensierten und damit ein glänzendes und sehr zartes Bild des Originales gaben. Die Bilder wurden mit unterschwefligsaurem Natrium fixiert. Daguerre machte 1839 sein Verfahren allgemein bekannt und erhielt als Nationalanerkennung eine lebenslängliche Rente von 6000 Francs.

Isidor Niépce, der Sohn des verstorbenen Niépce, erhielt gleichzeitig eine lebenslängliche Rente von 4000 Fcs. Fizeau erfand für die Daguerreotypie einen Tonungsprocess mit Goldsalzen. Goddard setzte die jodierten

[1]) Davy geb. 1778, gest. 1829.
[2]) Niépce geb. 1765, gest. 1833.
[3]) Daguerre geb. 1787, gest. 1851.

Digitized by Google

Silberplatten Bromdämpfen aus und Claudet versuchte auch Chlorgas, um die Lichtempfindlichkeit der Schichte zu erhöhen, wodurch die Exposition auf wenige Minuten verkürzt wurde.

Gleichzeitig wurden jedoch die Versuche Wedgwoods und Davys fortgesetzt. Es gelang Fox Talbort 1835, welcher sich mit physikalischen Studien beschäftigte, mittelst der Camera obscura Papierbilder nach der Natur herzustellen. Er präparierte Papier mit einer Chlornatriumlösung und hierauf mit Silbernitrat, wobei in und auf der Papierfaser lichtempfindliches Chlorsilber gebildet wurde, welches mit einem Überschusse von Silbernitrat durchtränkt war. Talbort erkannte die Wichtigkeit des freien Silbernitrates behufs Erhöhung der Empfindlichkeit des Papieres und der Kraft der Copien. Auf das lichtempfindliche Papier wurde der zu photographierende Gegenstand gelegt und dem Lichte ausgesetzt. Die gedeckten Stellen blieben mehr oder weniger unverändert, die freien Stellen des Papieres schwärzten sich; die Copie erschien also in Bezug auf Hell und Dunkel des Originales verkehrt. Die erhaltenen Negative fixierte Talbort mit einer Kochsalzlösung oder in einer Lösung von Jodkalium. 1839 machte Talbort die Mittheilung von der hohen Lichtempfindlichkeit des Bromsilberpapieres.

Nach Daguerre's Erfindung versuchte Talbot Jodsilber auf Papier in Verwendung zu bringen, musste aber ebenfalls noch sehr lange Expositionen in der Camera vornehmen. Erst als die Erkenntnis zum Durchbruch gelangte, dass die im Leder enthaltene Gerbsäure die Ursache bildet, dass die Bilder auf Leder bedeutend rascher erscheinen, als auf Papier, konnte ein bedeutender Fortschritt durch Abkürzung der Expositionen erreicht werden. Fox Talbot veröffentlichte im September 1840, dass er nun das Jodsilberpapier mit einer Mischung von Gallussäure und Silbernitrat präpariere und noch nass in der Camera exponiere und bereits innerhalb 2—3 Minuten ein Bild erhalte. Er constatierte, dass man dieses Papier auch trocken belichten könne, worauf es abermals mit Gallussäure und Silbernitrat zu behandeln ist. Dieses Verfahren wurde Calotypie und auch Talbotypie genannt.

Nachdem Herschel das von ihm entdeckte, unterschwefligsaure Natrium wiederholt als Lösungsmittel für Silbersalze empfohlen hatte, wurde es 1840 sowohl von Daguerre als auch von Talbot behufs Fixierung der Bilder verwendet (1850).

Herschel, welcher die in der Camera erhaltenen Bilder als „negative Bilder" bezeichnete (1841), suchte nach denselben positive Bilder zu erzeugen und legte zu dem Zwecke unter die mit Wachs oder Öl transparent gemachten Papiernegative Chlorsilberpapiere. Diese Copien konnten jedoch mit den Daguerreotypien an Zartheit und Effect nicht concurrieren, das Korn des Papieres war zu grob. Herschel versuchte für Negativzwecke das lichtempfindliche Silbersalz auf Glas aufzutragen, da er aber keine Bindemittel verwendete, so waren seine Bemühungen erfolglos.

Nachdem noch Hunt, Herschel, Grove, Schaffhäutl, Blanquart-Everard und andere, verschiedene Experimente zur Verbesserung der Papierprocesse anstellten, wurde 1847 durch Niépce de St. Victor dem Neffen des Nicéphore Niépce ein wesentlicher Fortschritt erzielt; er versuchte nämlich Jodsilber mit Eiweiß als Bindemittel, zur Herstellung von Glasnegativen und erhielt davon Papiercopien, welche von vielen den Daguerreotypien vorgezogen wurden.

Digitized by Google

G. Legray erhöhte die Empfindlichkeit der Platten, indem er dem Jodkalium etwas Chlor- und Bromsalze hinzufügte. Fabre empfahl 1850, die lichtempfindliche Schichte für Negativzwecke auf mit Wachs getränktem Papiere aufzutragen, und im selben Jahre theilte Poitvin mit, dass er auf Gelatineblättern Negative hergestellt habe, und 1850 entdeckte Regnault das Pyrogallol, welches ein Jahr später statt der Gallussäure als Entwickler verwendet wurde, wodurch die Exposition abermals verkürzt werden konnte.

Schon ein Jahr nachdem Niépce Albumin-Negative herstellte, gab Blanquart-Everard 1848 eine Methode an, Eiweißpapiere, für den Positivprocess zu erzeugen, wodurch die Copien außerordentlich an Schönheit gewannen.

Schönbein in Basel und gleichzeitig Böttger in Frankfurt am Main haben 1846 die Darstellung des Pyroxylins entdeckt und von Baudin wurde die Löslichkeit gewisser Pyroxylinsorten nachgewiesen; Domonte und Menard entdeckten die inzwischen vergessene Thatsache (1847) neuerdings; die erhaltene Auflösung des Pyroxylins im Alkoholäther wurde Collodion genannt.

1850 empfahl Gustave le Gray das Collodionhäutchen als photographischen Bildträger, jedoch war sein für diese Zwecke angegebenes Recept unverwendbar. Le Gray (Legray) machte in seinem Werke „Traité pratique de Photographie“ Mittheilungen über die Verwendung von Gelatine als Bildträger. 1851 veröffentlichte der Goldschmied und Bildhauer Fr. Scott-Archer eine genaue Beschreibung des Collodionverfahrens. Der Process besteht darin, dass man Collodion mit löslichen Jod- und Bromsalzen versetzt, auf die Glasplatte aufgießt und durch Baden in einer Silbernitratlösung die Bildung von Jod- und Bromsilber in der Collodionschichte herbeiführt. Durch den nach der Belichtung auf die Platte gegossenen Entwickler wird das vorhandene Silbernitrat langsam reduciert und das im status nascens ausgeschiedene Silber von dem belichteten Jodsilber angezogen und festgehalten.

Bingham machte sich sehr verdient um die Einführung dieses neuen Verfahrens; er zeigte dessen hohe Leistungsfähigkeit, so dass sich bald alle Photographen der neuen Errungenschaft bemächtigten. In den Fünfzigerjahren dominierte der Pyrogallolentwickler, seit 1860 wurde der Eisenentwickler fast ausschließlich in Verwendung gebracht. Die Platten müssen bei diesem noch heute in Reproductionsanstalten sehr gebräuchlichen Verfahren in nassem Zustande exponiert und entwickelt werden.

Es war sehr naheliegend, Versuche anzustellen, ob die gesilberten Platten nicht auch in trockenem Zustande exponiert werden könnten, denn die Verwendung vorpräparierter Platten musste als ein Ideal des Collodionverfahrens erscheinen.

Lässt man eine gesilberte Collodionplatte freiwillig eintrocknen, so entstehen infolge der erhöhten Concentration des Silbernitrates, welches Jodsilber löst, durchsichtige Flecken; wäscht man aber eine gesilberte Collodionplatte behufs Entfernung des löslichen Silbernitrates ab, so dass die nachher getrocknete Platte nur Jod- und Bromsilber enthält, so geht die Entwicklung nur unregelmäßig vor sich; daher das Silbernitrat durch andere ähnlich wirkende Stoffe, („Präservative“) ersetzt werden musste.

Digitized by Google

Das erste wirklich gut verwendbare Collodiontrockenverfahren mit Präservativ wurde von Taupenot 1855 angegeben. Er überzog eine Glasplatte mit jodiertem Collodion, sensibilisierte in einem essigsauren Silberbade, spülte mit Wasser sorgfältig ab und überzog diese Schichte mit Eiweiß und ließ sodann die Platte trocknen. Einige Tage vor der Verwendung wurde die Platte abermals in essigsaurer Silberlösung gebadet, dann wieder abgespült. Die Exposition dauerte 3mal länger als bei dem nassen Collodionverfahren. Das Taupenot'sche Verfahren wurde mehrfach modificiert und vereinfacht.

Major Russel veröffentlichte 1861 ein Collodiontrockenverfahren mit Tannin, welches sehr gute Dienste leistete. Die Platten konnten mit einem sauren Pyroentwickler hervorgerufen werden. 1862 entdeckte Russel die alkalische Pyroentwicklung, wodurch die Exposition vermindert werden konnte.

Schon 1853 meinte Gaudin, dass die Zukunft der Photographie in einer lichtempfindlichen Emulsion liege, und im Jahre 1861 beschrieb er einen solchen Process ohne Silberbad, ein Emulsionsverfahren, bei welchem er ein Jodsalz mit Silbernitrat mischte und das erhaltene Jodsilber in einer Gelatinelösung vertheilte, auch eine Jodsilber-Collodion- und eine Chlorsilber-Collodion-Emulsion wurde von ihm beschrieben.

Erst Sayce und Bolton beschrieben in der Photographic News 1864 und 1865 wirklich brauchbare Methoden zur Herstellung einer Bromsilber-Collodion-Emulsion. Carey Lea in Philadelphia vereinfachte das Verfahren und erhöhte dessen Lichtempfindlichkeit (1864—1868), aber immerhin dauerte die Exposition noch 4—5 mal länger, als beim nassen Collodionverfahren. W. H. Harrison versuchte 1868 eine Jodsilber-Gelatine-Emulsion mit alkalischen Entwicklern und war von der damit erlangten hohen Lichtempfindlichkeit überrascht.

Maddox veröffentlichte 1871 ein Bromsilber-Gelatine-Emulsionsverfahren. Burghess übersandte 1873 an den Herausgeber des Brit. Journal Trockenplatten, welche die gleiche Empfindlichkeit wie nasse Collodionplatten hatten. J. King gab die ersten praktischen Anweisungen über die Herstellung gewaschener Gelatine-Emulsionen. Johnston empfahl, das Kaliumbromid gegenüber dem Silbernitrat im Überschusse zu nehmen.

Während dieser Zeitperiode, innerhalb welcher der gewöhnliche nasse Badeprocess am meisten verwendet wurde, entdeckte Prof. Vogel 1873 die Sensibilisierung des Bromsilbers durch Farbstoffe, wodurch ein gewaltiger Fortschritt in der Photographie erzielt wurde, da nunmehr eine bedeutend bessere Wiedergabe der Farbentöne erreichbar war. Ducos de Hauron publicierte 1878 einen farbenempfindlichen Eosin-Collodion-Badeprocess, welcher zur Reproduction von Gemälden, behufs Erreichung richtiger, den Farben entsprechenden Tonabstufungen, sehr geeignet war.

Nachdem die Bromsilber-Collodion-Emulsionsprocesse mit Silber-

Digitized by Google

nitratüberschuss oder in Verwendung mit Sensibilisatoren, wie Tannin, Gallussäure, Traubenzucker, Morphin, Chinin oder auch ohne Präservativ (Warnerke 1878) immer noch längere Expositionen als der gewöhnliche Badeprocess verlangten, so konnten diese Verfahren keine allgemeine Verwendung finden; als jedoch Dr. E. Albert in München 1888 eine Bromsilber-Collodion-Emulsion mit ammoniakalischer Eosinsilberlösung versetzte und damit die Lichtempfindlichkeit und die richtige Wiedergabe der Farben außerordentlich gewannen, wurde diese Emulsion in allen größeren Reproductionsanstalten eingeführt. Sie ist heute für orthochromatische Aufnahmen von Gemälden etc. allgemein im Gebrauche. Dr. Jonas modificierte 1891 das Albertsche Verfahren und gab vorzügliche Recepte zur Ausführung des Verfahrens an. 1894 erschien von Hübl ein ausführliches Werk über diese Verfahren, welche er auf Grund eigener Versuche vielfach verbesserte.

Die Experimente über Bromsilber-Gelatine-Emulsionen wurden von verschiedenen Seiten (in Österreich insbesondere von Pizzighelli, Eder, Székely, Angerer, Scolik und anderen) fortgesetzt. 1876 wurde von T. Johnston und von Taylor die Verwendbarkeit von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in Emulsionsprocessen besprochen und von letzteren die Vergrößerung des Bromsilberkornes beim Erwärmen und durch den Ammonzusatz beobachtet. Hier sind die von dem belgischen Chemiker J. S. Stas 1874 durchgeführten Arbeiten über die physikalischen Veränderungen, welche Chlor- und Bromsilber durch Erwärmen erleiden, zu erwähnen, da sie zur allgemeinen Erkenntnis über die Bedingungen zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Emulsionen beigetragen haben. — Abney überzog 1877 hochempfindliche Emulsionsschichten, die keine Kraft gaben, mit unempfindlicher Emulsion und erhielt nun vollkommen dichte Negative. In neuerer Zeit entwickelt sich die Photographie auf Negativ-Films in immer ausgedehnterem Grade.

1877 veröffentlichte Carey Lea eine Studie über Entwickler und erklärte das Ferrooxalat als ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches durch Dr. Eder 1880 in einer Broschüre „Der neue Eisenoxalatentwickler" ausführlich behandelt und damit dessen Eingang in die photographische Praxis erzielt wurde; ferner erklärte Carey Lea, dass der Zusatz von Pottasche oder Ätzkali zum Pyrogallol demselben bedeutend größere Entwicklungskraft gibt, als Ammoniak oder Soda.

In rascher Folge wurden neue Entwickler für den Trockenplattenprocess eingeführt z. B. Hydrochinon, Eikonogen, Rodinal, Metol, Amidol, Glycin etc. insbesondere das letztere scheint die Eigenschaften eines Universalentwicklers zu besitzen.

Der Bromsilber-Trockenplattenprocess hat einen hohen Grad der Vervollkommnung erreicht; heute werden tadellose Trockenplatten mit außerordentlich hoher Empfindlichkeit in den Handel gesetzt; auch die Herstellung farbenempfindlicher Trockenplatten erreichte infolge der Arbeiten von Prof. Vogel (in Deutschland), sowie auch durch die spectralanalytischen Arbeiten von Prof. Eder (in Österreich) eine hohe Ausbildung.

Nachdem von Talbort und Herschel die Grundlagen zu den Copierverfahren auf Chlorsilberpapier und Bromsilberpapier gelegt wurden, haben diese Verfahren hauptsächlich nur bezüglich des Bild-

Digitized by Google

trägers Änderungen erfahren. Die Einführung der Albuminpapiere wurde schon erwähnt. Zu Beginn der Fünfzigerjahre waren Albumin, Stärke, Gelatine als Bildträger bekannt. Von Bedeutung für die Zukunft wurden Hardwichs Studien über das Verhalten des Silbercitrates in den Copierprocessen. Wharton Simpson's (1865) Arbeiten über Chlorsilber-Emulsions-Copierverfahren, sowie Obernetters Versuche (1867 und 1868) Celloidinpapiere fabriksmäßig herzustellen, sind für die Folge von großer Bedeutung geworden. Vor etwa 10 Jahren wurden Chlorsilber-Gelantinecitratpapiere (Aristopapiere) fabriksmäßig dargestellt, bald aber durch die Celloidinpapiere zum großen Theile verdrängt. Die Bromsilber-Gelatinepapiere werden hauptsächlich zur Herstellung positiver Vergrößerungen und in großem Maßstabe auch beim positiven Contactdruck (Kilometerphotographie) verwendet. Eder und Pizzighelli studierten das Verhalten von Chlorsilber-Gelatineemulsionen mit alkalischer Entwicklung (1881), welches insbesondere zur Herstellung von Glas-Diapositiven, Laternenbildern verwendet wird, aber auch als Rapid-Positivpapier Anwendung finden kann. Aus der neuesten Zeit sind als eine Neuerung auf dem Gebiete der Positivverfahren die Herstellung von hart copierenden Celloidinpapieren (Rembrandt-Celloidinpapiere) in Österreich (1894) zu erwähnen, welche es gestatten, selbst von flauen und ganz dünnen Negativen noch brillante Copien zu erreichen.

In Bezug auf Bindemittel wurde von Jolles und Lilienfeld in Wien eine Neuheit gebracht, das sogenannte Protalbinpapier, welches die lichtempfindlichen Salze in einem alkohollöslichen Pflanzeneiweißstoff vertheilt enthält.

Unter den Copierverfahren sind außer den Silbersalzen insbesondere die Eisensalze zu hoher Bedeutung gekommen. Die von W. Willis 1873 erfundene Platinotypie wurde von Pizzighelli und Hübl (Wien) wesentlich verbessert und weiter ausgearbeitet.

Die Photochromie oder Photographie in natürlichen Farben hat ihre erste Grundlage in Seebeck's (1810) Beobachtung gefunden, dass das violette Chlorsilber die Eigenschaft hat, im färbigen Lichte die entsprechende Farbe anzunehmen; aber erst Becquerel zeigte in seinen Versuchen die Absicht, Photographien in natürlichen Farben herzustellen. Niépce de St. Victor setzte diese Versuche fort, ebenso Poitvin 1865 und Kopp 1891. Zenker gab für die Herstellung solcher färbiger Bilder eine wissenschaftliche Erklärung. Auf Grund der Zenker'schen Theorie, welche die Bildung der Farben auf Interferenzerscheinungen zurückführte, gelang es Dr. Wiener, die abwechselnden Ruhepunkte und Maximumpunkte (stehende Wellen) auf photographischem Wege direct festzustellen (1890), und in weiterer Folge gelang es Prof. Lippmann, das Spectrum zu photographieren und zu fixieren (S. 158). Bei den früheren Versuchen der Photographie in natürlichen Farben ist das Fixieren der Bilder nie gelungen. Gebrüder Lumière sowie später Neuhauss

Digitized by Google

haben sich um die weitere Ausbildung des Lippmann'schen Verfahrens große Verdienste erworben; sie erzeugen färbige Aufnahmen von Objecten nach der Natur. Ein großes Hindernis für die praktische Verwendung dieses Verfahrens bilden die Bindemittel für das lichtempfindliche Bromsilber, da durch Wasseraufnahme und Abgabe die Distanzen der die Farben bedingenden Silberlamellen verändert werden.[1])

Große Fortschritte erreichten die indirecten Methoden der Photochromie, zu welchen der Dreifarbendruck, ferner Vidals photochromoskopische Bilder (3 Diapositive durch färbige Gläser [Roth, Grün, Blauviolett] auf einen Schirm projiciert), das Photochromoskop von Ives und Joly's Verfahren gehören.

Jolys Verfahren scheint in neuerer Zeit ausgedehntere Verwendung zu finden. Bei der Aufnahme färbiger Gegenstände wird vor die orthochromatische Platte ein linierter Raster, bestehend aus rothen, grünen und blauvioletten Linien gelegt. Somit werden die rothen Strahlen, welche vom Original kommen, nur die rothen Linien des Rasters durchdringen und auf die Platte einwirken; ähnlich verhält es sich mit den andersfärbigen Strahlen. Es resultiert schließlich ein Negativ, welches aus Linien zusammengesetzt ist, von denen jede Linie einer gewissen Farbe entspricht, welche aus einer der drei Grundfarben herstammt. Nach dem Negativ wird ein Contactdiapositiv hergestellt, welches nun, in richtiger Weise auf den dreifärbigen Raster zur Deckung gebracht und damit in der Durchsicht betrachtet wird. Man sieht das Bild, welches in einer einzigen Aufnahme erzeugt wurde, in den natürlichen Farben des Objects, denn die rothe Stelle des Objects z. B. hatte am Negative eine mehr weniger gedeckte Stelle erzeugt, am Positive ergibt sie eine mehr weniger durchscheinende Stelle, welche nun eine entsprechende Quantität der rothen Linie des Rasters durchschimmern lässt. Der Effect des im allgemeinen recht befriedigenden Farbenbildes wird durch die sich geltend machende Liniatur etwas beeinträchtigt. Bei Projectionen wird dieselbe durch einen gewissen Grad der Unschärfe beim Einstellen des Bildes gemildert (1898).

Selle suchte durch Übereinanderlegen von drei durchsichtigen Diapositivfolien (roth, gelb, blau) färbige Bilder zu erreichen. Die Gebrüder Lumière erzeugen mittelst orangefärbiger oder violetter und grüner Farbenfilter drei Negative, von welchen sie Dreifarbenpositive mittelst Chromatfischleim unter Zusatz von Bromsilber auf ein und derselben Unterlage herstellen. Die erste lichtempfindliche Schichte wird mit rother Farbe versetzt und unter dem Negativ für Roth belichtet, entwickelt und fixiert; dann folgt die Copie des Negativ für Blau auf der Schichte mit dem blauen Farbstoff und schließlich die Copie des Negativ für Gelb auf der gelben, gefärbten, lichtempfindlichen Schichte. Solche nach diesem Principe hergestellte Stereoskop-Diapositive sind im Handel zu haben (1899).

Eigenschaften der photographisch wichtigen Silberhaloidsalze.

Die Silberhaloidsalze entstehen durch Wechselwirkung von Silbernitrat mit löslichen Haloidsalzen:

[1]) Neuhauss hat die Querschnitte solcher Silberschichten bei 4000facher Linearvergrößerung photographiert.

Digitized by Google

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + KNO_3$$
$$AgNO_3 + NH_4Br = AgBr + NH_4NO_3$$
$$2\,AgNO_3 + CdJ_2 = 2\,AgJ + Ca(NO_3)_2$$

Sie bilden weiße bis gelbliche Niederschläge, die im Wasser und in Salpetersäure unlöslich sind, durch Fixiersalzlösung und Cyankalium leicht gelöst werden. Chlorsilber ist im Ammoniak leicht, Bromsilber schwer und Jodsilber unlöslich. Jodsalze führen Chlor- und Bromsilber in Jodsilber über, und Bromsalze führen Chlor- in Bromsilber über:

$$AgCl + KJ = AgJ + KCl$$
$$AgCl + KBr = AgBr + KCl$$
$$AgBr + KJ = AgJ + KBr$$

Durch das Licht werden die Haloidsalze mehr oder weniger reduciert. Durch geeignete, chemische Reductionsmittel kann eine vollständige Reduction unter Silberabscheidung herbeigeführt werden.

Silberchlorür Ag_2Cl wurde durch Behandeln des Fluorürs mit Tetrachlorkohlenstoff rein erhalten; die durch Belichtung oder schwache Reduction von Chlorsilber erhaltenen Producte sind nach Carey Lea Gemische von Chlorür und Chlorid, welche eventuell auch allotropes Silber enthalten. $Ag_2Cl + 2\,AgCl = Ag_4Cl_3$.

Dieses Silbersubchlorid (Ag_4Cl_3) entsteht bei Berührung blanken Silbers mit Eisenchlorid Fe_2Cl_6 als schwarzer Fleck, oder beim Behandeln des Silberoxyduls mit Salzsäure und bei verschiedenen Reductionen des Chlorsilbers. Die Hauptwirkung des Lichtes auf Silberchlorid, welches bei einem Überschusse von Salzsäure gefällt ist, besteht nach Carey Lea darin, dass eine kleine Menge Subchlorid gebildet wird, welches sofort mit dem weißen, unveränderten Chlorsilber sich verbindet und damit das **Photochlorid** bildet. Mit diesem Photochlorid, für welches Lea verschiedene Darstellungsmethoden angibt, erhielt er unter Einwirkung des Spectrums folgende Resultate: Im violetten Theile nahm es eine rein violette Farbe an, im blauen Theile erhielt es eine schieferblaue Farbe, im Grün und Gelb wurde es gebleicht, im Roth blieb es unverändert etc.

Nach älteren Angaben ist das Silberchlorür im Wasser und in Säuren unlöslich, wird selbst von Salpetersäure nicht zersetzt und zerfällt beim Behandeln mit Ammoniak in pulvriges Silber und sich lösendes Silberchlorid:

$$Ag_4Cl_3 + 3\,NH_3 = 3\,AgClNH_3 + Ag.$$

Nach Lea[1]) ist das Silbersubchlorid eine sehr unbeständige Verbindung, welche durch sehr verdünnte Salpetersäure rasch zerstört wird, während nach seiner Meinung die Verbindung des Silberhaloidsalzes mit einer gewissen Menge des eigenen Subsalzes, also das sogenannte Photochlorid, eine sehr beständige Verbindung ist.

Das Photochlorid erscheint in verschiedenen Farben: roth, purpurroth, chocoladebraun oder schwarz, ockerfarbig, mitunter bläulich und ist wahrscheinlich fähig, alle Farben des Spectrums zu zeigen. Es bildet nach der Ansicht Lea's vielleicht die Grundlage für die Heliochromie oder Photochromie der Photographie in natürlichen Farben.

Silberchlorid AgCl findet sich in der Natur als Hornsilber etc. Außer durch Wechselwirkung, entsteht AgCl durch Einleiten von Chlor in eine Silberlösung, unter Bildung von Hypochlorit, ferner bildet

[1]) Phot. Corresp. Nr. 322.

Digitized by Google

es sich beim Erhitzen von Silber in Chlor oder Chlorwasserstoff, durch Rösten von Silbersulfid mit Chlornatrium etc. Frisch gefällt löst es sich leicht im Ammoniak, mit der Zeit aber verringert sich die Löslichkeit (Stas). Mit Quecksilberchlorür gemengt, wird es von Ammoniak nur wenig gelöst; das geschmolzene ist ebenfalls nur wenig darin löslich. Aus der Lösung im Fixiersalz wird es durch Chloride nicht abgeschieden. — Von conc. Salzsäure wird $^1/_2\%$ AgCl gelöst, auch conc. Chlorkaliumlösungen wirken lösend, in ziemlich hohem Grade löst Rhodanammonium, auch Magnesiumchlorid das Silberchlorid. Durch Laugen wird es in Oxyd übergeführt. Mit Soda oder Kalk geschmolzen wird es zu Metall reduciert. As, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Al, Mg, Hg, Cu scheiden unter Wasser aus dem Chlorsilber das Silber ab. Kochende Lösungen von Natriumsulfit oder Hydrosulfit reducieren es zu Metall.

Trocknet und reinigt man Chlorsilber sorgfältig und bringt es dann in ein Vacuum, so wird es, selbst bei stärkstem Sonnenlicht, Jahre hindurch farblos bleiben.[1]) Es genügt also die Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit, um eine Färbung zu verhindern. Wird aber in das Vacuum nur ein Tropfen Quecksilber eingeführt, so färbt sich das Chlorsilber im Licht und es bildet sich nun ein schwacher Ansatz von Calomel an den Seitenwänden des Gefäßes.

Durch das Licht färbt sich Chlorsilber unter allen Silberhaloidsalzen am intensivsten; daher wird es in den photograph. Copierverfahren am meisten verwendet, u. zw. im Vereine mit freien Silbersalzen.

Mit Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle bildet es durch Wasser zersetzbare Doppelsalze, z. B. $AgCl \cdot NH_4Cl$ oder $AgCl \cdot KCl$ — $2\,AgCl \cdot BaCl_2$, außerdem sind bekannt $2\,AgCl \cdot PtCl_2$, $2\,AgCl \cdot PtCl_4$ — $AgCl \cdot AgNO_3$ etc. Mit Ammoniakgas gibt frisch gefälltes Chlorsilber $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ und $AgCl\,3\,NH_3$; aus einer Lösung von Chlorsilber in conc. Ammoniak setzen sich Krystalle ab, z. B. $AgCl\,2\,NH_3$ etc.

Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzlösungen.
(Nach H. Hahn.)

	Proc. an Salz	Gesättigt bei	Proc. an AgCl	Proc. an Ag	Dichte	bei	100 ccm enthalten Silber in *g*
KCl	24·95	19·60	0·0776	0·0584	1.1774	19·6°	0·0688
NaCl	25·96	„	0·1053	0·0793	1·2053	„	0·0956
NH_4Cl	28·45	24·50	0·3397	0·2551	1·0835	30·00	0·2764
$CaCl_2$	41·26	„	0.5713	4·4300	1·4612	„	0·6283
$MgCl_2$	36·35	„	0·5313	0.3999	1·3350	„	0·5339
$BaCl_2$	27·32	„	0·0570	0·0429	1·3017	„	0·0558
$FeCl_2$	30·70	—	0·1686	0·1269	1·4199	20·00	0·1802
Fe_2Cl_6	37·48	—	0·0058	0·0044	1·4472	21·40	0 0064
$MnCl_2$	43·85	24·50	0·1996	0·1499	1·4851	30·00	0·2226
$ZnCl_2$	53·34	—	0 0134	0·0101	1·6005	„	0·0162
$CuCl_2$	44·48	24·50	0·0532	0·0399	1·5726	„	0·0627
$PbCl_2$	0·99	„	0·0000	0·0000	1·0094	„	0·0000

[1]) Abney: Phot. Mitth. 1889, S. 206.

Digitized by Google

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natriumthiosulfat (Fixiernatron) ist bedeutend.

Stärke der Lösung von Thiosulfat (bei 16° C.)	Chlorsilber
2·08 *g* pro 100 cm^3 Wasser lösen	0·29 *g* AgCl
4·16 „ „ „ „ „ „	0·64 „ „
6.24 „ „ „ „ „ „	0·88 „ „
8·35 „ „ „ „ „ „	1·26 „ „
16·70 „ „ „ „ „ „	2·54 „ „
20·83 „ „ „ „ „ „	3·28 „ „

Bromsilber ist ca. in demselben Verhältnis, in einer Natriumthiosulfat-Lösung löslich, als Chlorsilber.

Chemie der Silbercopierverfahren.

Die lichtempfindlichen Papiere werden entweder solange unter dem Negativ belichtet, bis das Bild kräftig in allen Details sichtbar wird (Auscopierprocesse), oder das Papier wird nur kurz belichtet und dann physikalisch oder chemisch entwickelt (Entwicklungsprocesse).

a) Auscopierprocesse. Bei den Auscopierprocessen wird reinstes phot. Rohpapier mit einer chloridhaltigen Lösung von Stärke, Gelatine, Caseïn, Algeïn, Agar, Eiweiß etc. präpariert, dann getrocknet. Das trockene Papier lässt man auf einem Silberbade (Silbernitratlösung) schwimmen, es bildet sich Chlorsilber, ferner eventuell eine Verbindung mit dem colloidalen Stoff Albumin, Caseïn, Harzseifen, Gelatine; mit Albumin z. B. bildet sich Silberalbuminat, welches gleichzeitig coaguliert (unlöslich wird); stets wird überschüssiges Silbernitrat von der Schichte festgehalten:

$$x\,AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl + (x - 1)\,AgNO_3.$$

Sowohl Chlorsilber, als auch Silbernitrat auf Papier und Silberalbuminat sind lichtempfindliche Stoffe. Die Erklärung der chemischen Vorgänge bei der Belichtung bedarf noch sehr eingehender Forschungen, da die bisherigen Theorien nicht allen beobachteten Thatsachen gerecht werden. Im Folgenden führe ich jene chemischen Gleichungen an, welche bisher zur Erklärung der Vorgänge gebräuchlich waren.

Die Zersetzung des Silbernitrates mit org. Stoffen bei der Belichtung wird mittelst folgender Gleichung erläutert:

$$2\,AgNO_3 + H_2O = Ag_2 + 2HNO_3 + O.$$

Jene organischen Stoffe, welche den Sauerstoff leicht binden, werden diese Zersetzung in höherem Grade fördern.

Der Sauerstoff wird durch die org. Substanzen gebunden; die freie Salpetersäure verzögert die weitere Zersetzung des Silbernitrates; es wird daher kein Bild mit schönen, tiefen Schwärzen resultieren, bei gleichzeitiger Anwendung von Ammoniakräucherung im Copierrahmen mittelst kohlensaurem Ammoniak verbessern sich diese Verhältnisse.

Reines Chlorsilber wird im Lichte violett, Bromsilber wird grau, Jodsilber verändert sich wenig.

Die Reduction des Chlorsilbers im Lichte wird durch folgende Gleichungen zum Ausdrucke gebracht:

$$4\,AgCl = 2\,Ag_2Cl + Cl_2$$

Digitized by Google

oder bei Gegenwart von Feuchtigkeit:

$$4\,AgCl + H_2O = 2\,Ag_2Cl + HClO + HCl.$$

Das freiwerdende Chlor würde eine Rückbildung des Processes herbeiführen, daher ein Stoff vorhanden sein muss, welcher das Chlor bindet. Das Chlorsilber färbt sich dabei violett, bei langer Belichtung wird es braun. Diesbezüglich wirkt Feuchtigkeit günstig.

Die Salzsäure wirkt wieder auf HClO.

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$

aber auch die Salzsäure würde bei Gegenwart von freiem Sauerstoff eine Rückbildung des Reductionsprocesses nicht verhindern:

$$2\,Ag_2Cl + 2\,HCl + O = 4\,AgCl + H_2O.$$

Die Auscopierpapiere enthalten stets freies Silbersalz, welches mit Chlorwasserstoff Chlorsilber bildet. Bei Gegenwart von freiem Silbernitrat wird die Wirkung des Lichtes intensiver, besonders wenn noch eine org. Substanz zugegen ist.

Der chemische Process während der Belichtung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4\,AgCl + 2\,AgNO_3 + H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,AgCl + 2\,HNO_3 + O.$$

Ahriman[1]) erklärt auf Lea's Silber-Modificationen basierend, die Lichtwirkung auf Chlorsilber wie folgt: Das Silber, welches zuerst in der allotropischen Form vorhanden ist, geht durch die Belichtung in die mittlere Form über und besitzt dann wenige Affinität zum Chlor; wir haben dann Chlorür vor uns; die Silberatome treten nicht deshalb zusammen, weil das Chlor daraus entfernt wird, sondern das Chlor wird daraus entfernt, weil das Silber durch den Übergang in die andere Modification weniger zur Verbindung mit Chlor neigt.

Der chemische Process wird, wie schon Hardwich besprochen, verschiedenartig verlaufen, je nachdem Chlorsilber und Silbernitrat in einem indifferenten Medium wie Collodion vertheilt sind, oder ob Stoffe vorhanden sind, welche mit Silbernitrat reagieren, wie Albumin, Caseïn etc. Ein Collodionbild lässt sich amalgamieren, das Albuminbild dagegen nicht; Cyankalium zeigt eine lösende Wirkung auf letzteres, auf das Collodionbild aber nicht. Je intensiver die Schwärzung durch das Licht ist, desto geringer ist aber die lösende Wirkung des Cyankaliums. Schwefelwasserstoff schwärzt das Collodionbild und bleicht das Albuminbild.

Es wird somit außer Silberchlorür auch Silber ausgeschieden werden.

Das Silbernitrat gibt die Intensität des Bildes, während das Chlorsilber die Empfindlichkeit des präparierten Papieres vermehrt; geht man jedoch mit der Quantität des Chlorsilbers über einen gewissen Grad herunter, so werden die Copien kraftlos; bei zu starker Erhöhung aber blau und ebenfalls kraftlos; eine Vermehrung des Silbernitrates über eine gewisse Grenze ist zwecklos.[2])

---

[1]) Phot. Archiv 1895, S. 142. — Über die Wirkung des Lichtes auf Silberchlorid. Siehe auch R. Hitchcock in Yokohama. Phot. Corr. 1891, S. 28.

[2]) Nach Hübl fordert ein Bogen 50×60 *cm* 0·2–0·5 Chlornatrium, z. B. 15 cm^3 Kochsalzlösung (100 cm^3 H_2O, 0·5—3% Chlornatrium, 1 *g* citronensaures Kalium).

Digitized by Google

Bei gewaschenen Chlorsilberpapieren wirken Kaliumnitrit, Ammoniak, Natriumsulfit beschleunigend auf die Zersetzung des Chlorsilbers.

$$12\,AgCl + 3\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O = 6\,Ag_2Cl + 6\,HCl + 3\,Na_2SO_4.$$

Die in den Auscopierverfahren gebräuchlichen Papiere werden unter einem Negative solange belichtet, bis auch die hellsten Stellen im Bilde einen schwachen Ton infolge reducierten Chlorsilbers angenommen haben. Das Bild wird also übercopiert, da es in den folgenden Bädern wieder zurückgeht, also etwas abgeschwächt wird.

Ist das in Verwendung stehende Negativ genügend reich an Tonabstufungen, so werden in der Copie die dunkelsten Stellen genügend tief geworden sein, ehe sich die lichtesten Stellen im Bilde decken. Hat das Negativ zu wenig Gradation, so werden flaue Bilder entstehen; in dem Falle ist ein Copierpapier mit kürzerer Gradation zu wählen, für welchen Zweck die Rembrandtpapiere Verwendung finden. Nr. 1 gibt brillantere Copien als gewöhnliches Celloidinpapier, Nr. 2 dient für dünne Negative und Nr. 3 für gänzlich flaue Negative. — Sind Negative zu hart, so werden sie am besten nach Lumière mittelst Ammoniumpersulfat abgeschwächt.

Unter den verschiedenen Copierverfahren nehmen die Silberdrucke auf Salzpapier einen hervorragenden Rang ein. Insbesondere das Albuminpapier findet noch immer in ausgedehnter Weise Verwendung. Das käufliche, gesalzene Albuminpapier wird auf einem Silberbad, d. i. eine Silbernitratlösung 1 : 10 sensibilisiert.

Chemie des Positivsilberbades.

Das Positivsilberbad soll constant $10^0/_0$ Silbernitrat enthalten (z. B. 1000 cm^3 dest. Wasser, 100 g Silbernitrat). Es muss vollkommen neutral sein und wird vor jedesmaligem Gebrauche filtriert. Nach jedem 6. Bogen, welchen man auf dem Silberbade schwimmen ließ, wird das Bad per Bogen mit 2 g Silbernitrat, gelöst in 10 cm^3 Wasser, verstärkt. Nach je 100 Bogen wird das Bad regeneriert.[1])

Das Neutralisieren geschieht mittelst Sodalösung (1:10), welches Silbercarbonat Ag_2CO_3 niederschlägt. Letzteres zehrt sich allmählich auf; es wird dann mittelst Soda neuerdings Silbercarbonat gefällt. Das Silbercarbonat lässt man in der Silberbadflasche; es darf nicht abfiltriert werden. Der Zusatz von Sodalösung soll nur tropfenweise geschehen und ist ein großer Überschuss zu vermeiden, da dadurch die Silberlösung geschwächt wird. Man kann auch einige Cubikcentimeter der Silberlösung separat mit Soda fällen, den Niederschlag auswaschen und dem Silberbade in der Flasche zusetzen.

Ein alkalisch reagierendes Bad kann die Eiweißschichten angreifen; ein saueres Bad verursacht Bräunung, und die Bilder werden grau und flau. Silberarmut des Bades hat Flauheit des Bildes zur Folge, die Schwärzen erscheinen nicht kräftig und die Lichter grau, zuweilen tritt eine Lösung der Eiweißschichte ein. Saure Silberbäder veranlassen ferner ein schlechtes Tonen im Goldbade und Blasenbildung beim Auswaschen nach dem Fixieren.

Beim Sensibilisieren wirkt das Silbernitrat auf das Chlorid unter Bildung von Chlorsilber:

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl.$$

Nach dem Silbern (1—$1^1/_2$ M.) befinden sich auf dem Albuminpapier: Silberalbuminat, Chlorsilber, Silbernitrat, geringe Mengen salpetersaures Alkali, unlösliche organische Substanzen des Eiweißes und Wasser.

---

[1]) Dr. Just, Rathgeber für den Positivprocess.

Digitized by Google

In die Silberlösung gelangen lösliche, organische Stoffe vom Eiweiß, zumeist organische Säuren und Salze derselben mit Alkalien, ferner salpetersaure Alkalien.

Die organischen Substanzen wirken dem Coagulieren des Albumins entgegen; man zerstört sie durch Zusatz einer 1percentigen Lösung von Kaliumpermanganat $KMnO_4$, bis schwache, etwa eine Minute andauernde Rosafärbung eintritt; hierauf sonnt man das Silberbad eine Stunde, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und neutralisiert schließlich wieder mit Soda. Der Salpetergehalt wird auf diese Weise nicht weggebracht, es ist daher nothwendig, nach je 1000 sensibilisierter Bogen das Silberbad vom Salpeter zu befreien, indem man mittelst Soda die Fällung von Silbercarbonat veranlasst.

$$2\,AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2\,NaNO_3.$$

Das Silbercarbonat wird durch Decantation und dann am Filter vollständig ausgewaschen und schließlich durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter HNO_3 wieder aufgelöst, mit etwas Sodalösung 1 : 10 versetzt und mit Zuhilfenahme des Argentometers auf 10% Gehalt an Silbernitrat gebracht.

Bei gebrauchten Silberbädern gibt das Argentometer keine richtigen Angaben, da infolge der Wechselwirkungen dem Silberbade nicht nur Substanzen entzogen werden, sondern sich solche auch im Bade auflösten. Die einzig verlässliche Ermittlung des Silbergehaltes eines Silberbades geschieht auf chemischem Wege, und zwar am schnellsten mittelst der **Maßanalyse.**

Das Princip der maßanalytischen Methoden besteht darin, dass man nach ihrem Wirkungswerte genau bekannte Reagenslösungen der Silbernitratlösung tropfenweise zusetzt, bis eine Reaction eintritt, die das Ende der Wechselwirkung genau erkennen lässt. Aus der verbrauchten Menge der Reagenslösung kann der Gehalt der analysierten Silberlösung berechnet werden.

Es gibt mehrere Methoden,[1]) nach welchen die Titrierung vorgenommen werden kann; sehr gut verwendbar ist die Methode mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister nach Vogel. Man stellt sich eine Normal-Jodkaliumlösung her: 10 *g* chemisch reines, getrocknetes JK werden im Wasser gelöst und auf genau 1023·4 *cm*³ verdünnt; 100 *cm*³ davon fällen genau 1 *g* $AgNO_3$, demnach entspricht 1 *cm*³ Lösung je 1% Silbernitratgehalt, wenn man 1 *cm*³ der zu prüfenden Silberlösung zur Titrierung verwendete.

Behufs Analyse gibt man 1 *cm*³ der zu prüfenden Silberlösung in ein Becherglas und spült mit destilliertem Wasser nach. Dann setzt man 1 Tropfen Salpetersäure und 2 Tropfen Kaliumnitrat (3 : 100) und 10—14 Tropfen Stärkelösung (1 : 100) zu. Aus einer Bürette lässt man die Normal-Jodkaliumlösung zulaufen; es entsteht ein gelber Niederschlag von JAg; im Momente, wo ein Tropfen der JK-Lösung eine bleibende Bläuung verursacht, ist die Reaction beendet.[2])

Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter JK-Lösung gibt den Procentgehalt an Silbersalz an.

Bei Gegenwart von Kupfer- und Quecksilbersalzen oder Fixiernatron ist diese Methode nicht anwendbar.

Das Albuminpapier wurde in neuerer Zeit durch Celloidin- und Aristopapier stark verdrängt, da letztere Papiere brillantere Copien mit schönen Tiefen geben und infolge der fabriksmäßigen Herstellung in großer Vollkommenheit vollständig copierfähig bezogen werden können.

---

[1]) A. Lainer: Anleitung zum rationellen Sammeln der Silber-, Gold- und Platinrückstände, Seite 50.

[2]) $JK + AgNO_3 = AgJ + KNO_3$.
$JK + KNO_2 + 2\,HNO_3 = 2\,KNO_3 + HJ + HNO_2$.
$JH + HNO_2 = NO + H_2O + J$ (färbt Stärke blau).

Digitized by Google

Für experimentelle Zwecke können die Papiere leicht hergestellt werden, während die Fabrication für Handelszwecke große Schwierigkeiten[1]) bereitet. Hannecke empfiehlt folgendes Recept:

Lösung I, Celloidincollodion 4%ig 620 *cm*³, Äther 100 *cm*³, Alkohol (99°) 0 *cm*³. Lösung II, Silbernitrat 25 *g*, Wasser 25 *cm*³, Alkohol (99°) 120 *cm*³. Lösung III, Calciumchlorid krystallisiert 4 *g*, Wasser 4 *cm*³, Alkohol (99°) 30 *cm*³. Lösung IV, Citronensäure 5 *g*, Wasser 5 *cm*³, Alkohol (99°) 30 *cm*³. Lösung V, Ricinuslösung (1 : 2) 15 *cm*³, Glycerinlösung (1 : 2) 15 *cm*³.

Die einzelnen Lösungen der Emulsionen werden in bezeichneter Reihenfolge dem Collodion nacheinander unter Umschütteln zugefügt.

Je mehr Chlorid man zusetzt, umso weicher copiert das Papier.[1])

Simpson mischte 1 Th. Citronensäure, 2 Th. Chlorstrontium, 7½ Th. Silbernitrat auf 480 Th. Collodion.

Belitski's Vorschrift: Krystallisiertes Chlorstrontium 30 *g*, wasserfreies Chlorlithium 90 *g*, Wasser 62 *cm*³, — nach der Lösung werden zugesetzt 160 *g* Glycerin gelöst in 218 *g* Alkohol. — Man mischt: 400 *g* 3%iges Rohcollodion, 30 *g* obiger Chloridlösung. Dazu setzt man unter Schütteln die folgende Silberlösung: Silbernitrat 12 *g*, Wasser 16 *cm*³, erwärmen; nach der Lösung setzt man 30 *cm*³ absoluten Alkohol zu. Zu der entstandenen Emulsion setzt man noch 12 *g* einer Lösung von alkoholischer Citronensäure (1 : 4), vermischt mit 50 *g* Äther. Für Mattpapiere nimmt man Rohcollodion, welches weniger Pyroxylin enthält und Barytpapier ohne Glanz.

Für Aristopapiere existieren zahlreiche Recepte, z. B.: Man quillt 15 *g* Gelatine in 160 *cm*³ Wasser, erwärmt und setzt hierauf 0·45 *g* Weinsäure, 0·23 Natriumbicarbonat, dann 0·4 *g* Citronensäure und 10 *cm*³ einer Alaunlösung (3 : 100) zu. Zu dieser auf circa 50° erwärmten Mischung setzt man tropfenweise unter Schütteln 2·5 *cm*³ einer ebenso warmen Silbernitratlösung (1 : 10), in welcher man vorher noch 1·3 *g* Citronensäure auflöste. Nach 30 Minuten langem Digerieren gießt man die Emulsion auf Barytpapier.

Eine wichtige Anwendung finden die Auscopierprocesse auch bei der Herstellung von Photoxylographien. Verfasser arbeitete ein neues photoxylographisches Emulsionsverfahren aus, welches in der Praxis in großem Maßstabe Verwendung gefunden hat.[2])

b) Entwicklungsprocesse. Das bei kurz belichteten Chlorsilberpapieren kaum sichtbare Bild kann entwickelt werden und zwar entweder indem man bei Chlorsilber-Citrat-Papieren pulvriges Silber auf die belichteten Stellen niederschlägt (phys. Entw.) oder indem man auf belichtetes Chlorsilberpapier Reductionsstoffe einwirken lässt, welche eine Silberausscheidung aus den belichteten Stellen bewirken.[3])

---

[1]) Verfasser studierte die Fabrication von Celloidinpapieren und machte Mittheilungen über die Bedingungen zur Erreichung haltbarer Celloidinpapiere, über die Aufbewahrung der präparierten Papiere und über das Rollen der Copien in den Bädern. Phot. Corr. 1893. Über die Wirkungsweise von Ricinusöl und Glycerin in Chlorsilbercollodion-Emulsionen (1894). Studien über Chlorsilbercollodion-Emulsionen 1896. Über den Farbenton der Copien auf Celloidinpapieren 1896. Ammoniumgoldrhodanür für Tonungszwecke auf Chlorsilber-Copierpapiere. Mittheilungen über ein bleifreies Tonbad 1896. Über das Blautonbad für Celloidinpapier 1896. Eine combinierte Goldplatintonung für matte Celloidinpapiere. Phot. Corr. 1896.

[2]) A. Lainer: Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie 1894.

[3]) Siehe Eders Handbuch der Photographie.

Digitized by Google

Liebidzinsky empfahl 1890 für saure Entwicklung von Chlorsilbercollodionpapier folgenden Entwickler: Wasser 1000, Gallussäure 4, Citronensäure 6, Natriumacetat 20, Bleinitrat (1 : 10) 20 cm^3 und Filtrieren. Liesegang, Bourgeois, Warnerke haben ähnliche Entwickler empfohlen, Valenta, Lumière, Hannecke und andere haben diese Versuche fortgesetzt und neuere Entwicklersubstanzen in Anwendung gebracht.[1])

v. Schoeller empfiehlt für Mattpapiere: 20 cm^3 gesättigter Gallussäurelösung, 20 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Natriumacetatlösung 1 : 2 (Rapp). — Liesegang empfiehlt folgenden Hydrochinonentwickler: 100 Wasser, 2 g geschmolzenes, essigsaures Natrium, 7 cm^3 alkoholische Hydrochinonlösung (7%). Valentas Pyrogallolentwickler: 1000 Wasser, 100 g Natriumsulfit, 10 g Pyrogallol, 15 Citronensäure.

Die Entwicklung von belichtetem Chlorsilber wurde bereits 1857 von Miers versucht, und zwar war dies zumeist eine physikalische Entwicklung; Russel fand, dass Chlorsilbercollodion bei alkalischer Entwicklung rasch verschleierte. Eder und Pizzighelli studierten die chemische Entwicklung von Chlorsilber mit Erfolg (1881), insbesondere bei Chlorsilbergelatineemulsionen.

Saure Chlorsilber-Gelatine-Emulsion: A) 14 g NaCl, 25 g Gelatine, 200 H_2O. B) 30 g $AgNO_3$, 50 H_2O. C) 25 Gelatine, 250 H_2O. Temperatur 40—50° C. Man fügt C. zu B. dann kommt zur Mischung A. Nach einigen Minuten lässt man die Emulsion in einer Schale erstarren und wäscht die zerkleinerte Gallerte. — Entwickler: Eisennitrat oder Oxalat-Entwickler, Hydrochinon etc.

Chlorbrom-Emulsion: A. 10 $AgNO_3$, 10 Citronensäure, 144 g H_2O. B. 2 g NaCl, 4 g KBr, 10 g Citronensäure, 4 g Gelatine, 144 g H_2O. Diese Emulsion wird auf Papier gegossen und ist aber auch für Dispositive und Laternenbilder sehr geeignet. — Entwicklung mit Oxalat-Entwickler etc.

c) Chemie der Tonungsprocesse (siehe Gold und Platin); Abschwächung S. 207.

d) Chemie der Fixierung S. 125—129.

Das Chlorsilber spielt nach einem Verfahren der Heliogravure oder des Lichtkupferdrucks von Obernetter eine interessante Rolle: Es wird von einem Original direct ein Negativ aufgenommen und dieses in ein Chlorsilberpositiv umgewandelt und darnach mit der vollständig planen Kupferplatte in Contact gebracht. Entsprechend der Intensität des Originals befindet sich Chlorsilber auf der Metallschichte, in den kräftigen dunkleren Partien mehr, in den helleren weniger. Durch einen einfachen, galvano-chemischen Process (Einschaltung in eine galvanische Zelle) zersetzt sich das Chlorsilber, bildet lösliches Chlormetall und Silber und erzeugt so die Tiefe der Platte und zwar da, wo viel Chlorsilber war, in desto stärkerem Grade, da wo die Schichte gering war, im Verhältnis weniger tief. Es ist dadurch das richtige Verhältnis zwischen hell und dunkel durch die Quantität Chlorsilber ganz genau bestimmt und hängt nicht von der Willkür des Ätzers ab.

Silberbromür Ag_2Br ist bisher noch nicht isoliert worden, wahrscheinlich ist es aber nach der Methode von Guntz durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Fluorür darstellbar. Es wird vielfach angenommen, dass es sich bei der Belichtung von Bromsilber bildet und das latente Lichtbild darstellt; in diesem Falle muss Silberbromür eine sehr beständige Verbindung sein. Lea nimmt die Bildung eines Photobromids an. Über die „Silberkeimtheorie“ des latenten Bildes S. 266.

Silberbromid AgBr wird durch Bromwasserstoff oder lösliche Bromide aus Silberlösungen als gelblicher Niederschlag gefällt. Bei

[1]) Siehe E. Valenta: Die Behandlung der für den Auscopierprocess bestimmten Emulsionspapiere, 1896.

Digitized by Google

Abschluss von Licht und höherer Temperatur abgeschieden, ist es weiß, wird jedoch bei 60—70° oder in Berührung mit Bromkaliumlösung dunkelcitronengelb. Das weiße wird am Lichte sofort violett, das gelbliche erst nach einiger Zeit, das geschmolzene ist lichtbeständig. (Stas.)

Es hat geringere Löslichkeit in verdünntem Ammoniak als Chlorsilber; bei dem spec. Gew. 0·986 und bei 80° löst es 0·1—0·05% AgBr. Kalium- und Natriumbromid, Ammoniumsulfat und -Carbonat, Ammoniumnitrat, Silbernitrat lösen geringe Mengen AgBr; reichlich löst es sich im Cyankalium, Natriumhyposulfat, in conc. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, in Mercurinitratlösung.

Mit Ammoniak übergossen wird das gelbliche Bromsilber sofort weiß und bleibt so, selbst im Tageslicht. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich das Bromsilber in mehreren Formen ausscheiden und zwar: 1. mittelst 5 Th. Wasser als mikroskopisch-kleine Krystalle, welche selbst im stärksten Sonnenlichte beständig bleiben; 2. mittelst gleichen Theilen Wassers als Krystalle, die beim Erwärmen, bei Berührung mit Wasser oder Säuren sich plötzlich zersetzen und gelbes Bromsilber hinterlassen, welches am Lichte schnell dunkel wird; 3. lässt man die Lösung während mehrerer Tage langsam verdunsten, so erhält man grüne Krystalle, welche im Lichte dunkler werden und sich in Bromür verwandeln; 4. schlägt sich mit allen bisherigen Formen gemischt, auch körniges Bromsilber nieder, welches aber viel lichtempfindlicher ist als das ursprüngliche. Nach Stas unterscheidet man 6 verschiedene Modificationen des Bromsilbers: 1. Die flockigen Modificationen: a) flockig weiß und b) flockig gelb. 2. Die pulvrige Modification existiert in intensiv gelber und in perlweißer Farbe. 3. Die körnig weißgelbe Modification. 4. Die krystallisierte oder geschmolzene, intensiv gelbe Modification.

Das flockige Bromsilber erhält man durch Fällung des Silbernitrats mittelst löslicher Brommetalle oder Bromwasserstoffsäure in der Kälte bei Concentrationsverhältnissen von 0·5—1% Gehalt. Bei einem Überschuss des Silbersalzes erhält man einen käsigen, weißen, bei Überschuss der Bromverbindungen einen tief gelben Niederschlag. In neutraler Flüssigkeit zerfallen die Flocken beim Schütteln, in sauerer dagegen nur schwer. Überlässt man die Flocken sich selbst, so bilden sie eine plastische Masse, welche an der Luft erhärtet und eine undurchsichtige, klingende Masse darstellt. — Das flockige BrAg färbt sich sehr schnell am Lichte. — In einer Lösung von essigsaurem Alkali zerfällt das flockige BrAg freiwillig.

Das pulverige Bromsilber erhält man durch heftiges Schütteln der flockigen Modification mit Wasser; gleichzeitig verändert sich die Farbe in ein weißliches Gelb; im Breizustande ist es weniger durch das Licht veränderlich, als das weiße, flockige BrAg, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ändert es sich viel rascher als das pulverige Chlorsilber.

Wenn man mit Wasser angerührtes, flockiges oder pulveriges Bromsilber in siedendes Wasser gießt, so verwandelt es sich sofort in einen feinen, mattgelbweißen Staub von außerordentlicher Zartheit. Dieser ist das körnige Bromsilber. Man erhält es direct und zwar brillant gelbweiß, wenn man zu einer siedenden Lösung von Silbernitrat (1 : 1000) eine genügende Quantität einer siedenden, sehr verdünnten Lösung von Bromammonium gießt. Nach tagelangem Sieden vertheilt sich das BrAg mehr und mehr, bis es schließlich im Wasser suspendiert bleibt und dasselbe milchig macht. In Berührung mit einer concentrierten Lösung von BrAm wird das nun perlweiße BrAg intensiv gelb. Sowohl das matte als auch das brillante, gelbe, körnige Bromsilber, wie auch das perlweiße bilden die lichtempfindlichsten Körper (nach Stas).

Die 4. Modification des BrAg ist photographisch nicht interessant. Stas hat bei seiner Untersuchung auf die phot. Eigenschaften der BrAg-Modification

Digitized by Google

wenig Rücksicht genommen und weder Gelatine noch Entwickler in Anwendung gebracht.

Das Bromsilber ist der lichtempfindliche Bestandtheil der **Bromsilber-Gelatine-Emulsionen.** Diese werden hergestellt, indem man Silbernitratlösung mit einer Bromkalium oder Bromammonnium im Überschuss enthaltenden Gelatinelösung mischt, dabei entsteht fein vertheiltes, pulvriges Bromsilber, welches noch wenig lichtempfindlich ist (ungereiftes Bromsilber) und erst durch entsprechende Behandlung, z. B. Sieden, Zusatz von Ammoniak etc. in hochempfindliches, körniges Bromsilber (gereiftes Bromsilber) übergeht.

Gereiftes Bromsilber hat die Eigenschaft, nach äußerst kurzer, momentaner Belichtung durch alkalisches Pyrogallol, Kaliumferrooxalat, alkalisches Hydrochinon etc. reduciert zu werden (chemische Entwicklung). Die Entstehung des unsichtbaren, sogenannten latenten Lichtbildes wird durch chemische Sensibilisatoren beschleunigt; bei gleichzeitiger Gegenwart gewisser Farbstoffe wird auch die Farbenempfindlichkeit erhöht. Nur diejenigen Strahlen wirken chemisch auf Silbersalze, welche von letzteren absorbiert werden. Um die Farbenempfindlichkeit des Bromsilbers für gewisse Farben zu steigern, ist es nöthig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe absorbiert, die anderen nicht. Der Farbstoff muss unecht sein, d. h. er muss sich selbst im Lichte leicht verändern. (Cyanin, Chinolinroth, Eosine etc.).

Bis zu einem gewissen Grade nimmt mit der Dauer der Belichtung die Reductionsfähigkeit bei der chemischen Entwicklung zu, darüber hinaus wieder ab (Solarisation).

Die Herstellung von Bromsilbergelatine-Emulsionen geschieht fabriksmäßig und bedarf eingehender Studien und Versuche, um Trockenplatten zu erreichen, welche den bereits im Handel befindlichen an Lichtempfindlichkeit gleichwertig erscheinen. Die Versuche im kleinen Maßstabe geben andere Resultate als im großen. Das ausführlichste Werk über diesen Gegenstand bildet Eders „Photographie mit Bromsilbergelatine“ 1890. Als Beispiel für die Herstellung einer Emulsion sei hier die Silberoxydammoniak-Emulsion nach Dr. Eder angeführt a) 20 *g* Bromammonium, 3 *cm*³ Jodkaliumlösung (1 : 10), 45 *g* Winterthurgelatine und 350 *cm*³ Wasser; b) 30 *g* Silbernitrat gelöst in 350 *cm*³ Wasser und mit Ammoniak bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen, braunen Niederschlages versetzt. Man trägt b) in die 35—40° C. warme Lösung a) ein, digeriert im Wasserbade bei 35° C. durch $^1/_2$ Stunde und gießt in eine Schale zum Erstarren aus, worauf man wäscht. Die gewaschene und neuerdings geschmolzene Emulsion wird auf die Glasplatten aufgegossen etc.

Derartige Emulsionen werden auf Glas, Films und Papier gegossen; man unterscheidet Negativ- und Positivbromsilbergelatinepapiere. Das Letztere kann getont werden.[1])

[1]) Verschiedene Tonung von Diapositiven hergestellt auf Chlorbromsilbergelatine mit Entwicklung nach Stieglitz, Blautonung: 20 Rhodanammon, 0·2 Soda, 1500 H_2O; zu je 60 *cm*³ dieser Lösung fügt man 6—7 Tropfen einer Chlorgoldlösung 1 : 50; das Bad soll mindestens 22° C. warm sein, eventuell ist ein Formalinbad 1 : 1000 einzuschalten. Grüntonung: Zuerst nimmt man ein Bad von 2 Th. Ferrioxalat, $1^1/_2$ Th. Ferricyankalium, 1500 H_2O; dann folgt ein Bad von Kaliumchromat 1 : 1500 (2 Minuten) und trocknet. Röthlich: a) $1^1/_2$ gelbes Blutlaugensalz, 760 H_2O; b) 3 Urannitrat, 15 Rhodanammonium, 3 Citronensäure, 760 H_2O; man mischt beide Lösungen zu gleichen Theilen; aufhellen mit schwacher Sodalösung. — Über die Umwandlung von Negativen in färbige Positive, siehe Liesegang Phot. Corr. 1898, S. 561. — Recept für Chlorbrom-Emulsion S. 261.

Digitized by Google

Warmbraune Töne nach dem Fixieren und Waschen erhält man mit einem Uranbad:

A. 1 Th. Urannitrat, 1 Th. Essigsäure, 60 Th. Wasser;
B. 1 Th. Ferricyankalium, 60 Th. Wasser;
C. 1 Th. Rhodanammonium, 20 Th. Wasser.

Man mischt je 1 Th. A., B., C. und 48 Th. Wasser. Auch ein gemischtes Alaun- und Fixierbad wirkt tonend.

Um die sogenannte Lichthofbildung zu vermeiden, welche zum Theil durch Reflexwirkungen des Lichtes an der Rückseite der Glasplatte bewirkt wird, wird bei den Sandellplatten zuerst eine wenig empfindliche Emulsion auf die Platte gegossen, dann erst folgt die hochempfindliche Schichte; Magerstadt empfiehlt zu dem Zwecke Gelatineuntergüsse mit Farbstoffen. (Rothe Farbstoffe der Rosanilinreihe, Rosolsäurefarbstoffe, Corolline, Aurin etc.) Liesegang empfiehlt die Platte von der Rückseite aus zu belichten, selbstverständlich nach Correctur der Einstellung. Gut verwendbar sind auch gefärbte Rohcollodien, welche man auf die Rückseite der Trockenplatte gießt, z. B. 2 *g* Fuchsin und 5 *g* Acridingelb werden in 60 cm^3 Alkohol gelöst und filtriert; 20 cm^3 dieser Lösung werden mit 50 cm^3 4%igem Collodion gemischt und 2 cm^3 Ricinusöl zugefügt, sodann mit gleichen Theilen Alkoholäther auf 100 cm^3 verdünnt.[1])

Orthochromatische Platten (Erythrosinsilberplatten etc.)[2]) sind von großem Werte für Fernaufnahmen, bei Landschaften, für Gemäldereproductionen, indem die Helligkeitswerte der Farben viel besser wieder gegeben werden. Die Aufnahme wird durch gelbe Scheiben hindurch gemacht. Zur Herstellung derselben eignet sich das Aurantiacollodion (0·6 *g* Aurantia werden in 50 cm^3 Alkohol gelöst, filtriert und mit 150 cm^3 2%igem Rohcollodion vermischt), welches man auf Spiegelglas aufgießt.

Die gewöhnlichen Trockenplatten sind hauptsächlich gegen die blauen Strahlen des Lichtes empfindlich, durch gewisse Farbstofflösungen werden gewöhnliche Platten auch in hohem Grade grün- oder gelbempfindlich. Bei der Herstellung von Badeerythrosin-Bromsilberplatten wendet man oft auch Ammoniak anstatt Silbernitrat oder beides nebeneinander an, z. B. a) Wasser 200 cm^3, Ammoniak 2 cm^3, b) Erythrosinlösung (1 : 1000) 25 cm^3, Ammoniak (0·9) 4 cm^3, Wasser 175 cm^3. Die Trockenplatten werden 2 Minuten in a) hierauf $1^1/_2$ Minuten in b) gebadet. Obernetters Vorschrift ist folgende: Wasser 480 cm^3, Silbernitrat 1·25 *g*, kohlensaures Ammonium 5 *g*, Erythrosinlösung (1 : 500) 35 cm^3, Ammoniak (0·9) 4 cm^3. Die Platte wird 150 Secunden gebadet und dann getrocknet. Durch die gelben Scheiben werden bei der Exposition die blauen Lichtstrahlen abgeschwächt.

Orthochromatische Collodionemulsionen werden entweder nach Angaben von Dr. A. Jonas oder nach Hübl hergestellt, welch letzterer ein vorzügliches Specialwerk darüber herausgab; zumeist wird die von Dr. Albert in München erfundene und fabricierte Emulsion verwendet.

Chemische Processe bei der Belichtung und Entwicklung von Trockenplatten: Die Zerlegung des Bromsilbers durch Licht in Silberbromür und Brom ist zwar nicht erwiesen, trotzdem bildete sie bisher fast die einzige Hypothese, mittelst welcher man die Wirkung des Lichtes zu erklären versuchte:

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br.$$

[1]) Eine eigenartige Erscheinung ist die Solarisation, welche eintritt, wenn die lichtempfindlichen Schichten in hohem Grade überexponiert wurden. Beim Entwickeln verlieren einzelne Partien die Eigenschaft sich zu schwärzen, es erscheint z. B. der Himmel im Negativ positiv, es hat eine Umkehrung des Bildes stattgefunden. Abney erklärt diese Erscheinung mit der Ausnahme, dass durch die Oxydation des in der ersten Phase durch Licht gebildeten Silberbromürs dessen Entwicklungsfähigkeit abnehme.

[2]) Org. Chemie, II. Th.

Digitized by Google

Das freiwerdende Brom wird durch die Gelatine gebunden. Das latente Bild besteht aus Ag_2Br und wird nun durch einen Reductionsstoff (Entwickler) vollständig reduciert. Das Silber wird abgeschieden und bildet die verschiedenen Halbtöne des Negativs, das Brom wird durch den Entwickler gebunden. Der Entwickler muss in seiner Reductionskraft derart abgestimmt werden, dass er innerhalb einer gewissen Zeit nur Silberbromür Ag_2Br und nicht auch das Silberbromid $AgBr$ reduciert. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass die Stoffe, welche bei der Entwicklung entstehen, für die fortgesetzte Verwendung des Entwicklers hinderlich sind, indem sie eine Rückbildung des Processes bewirken können,[1]) wie dies z. B. beim Eisenoxalatentwickler infolge des gebildeten Ferrisalzes und des entstehenden Bromkaliums der Fall ist; ersteres wird durch eine Spur Fixiernatron im Entwickler reduciert, daher dieses im Oxalatentwickler beschleunigend wirkt. Bei dem Gebrauche org. Entwickler der Benzolreihe entstehen außer Bromkalium sehr compliciert zusammengesetzte Reactionsstoffe, welche die Entwicklung ungleich stark beeinflussen.

Die Dichte des Negatives wird durch Vermehrung der Entwicklersubstanz, durch die Concentration des Entwicklers erhöht (Anwendung bei überexponierten Platten), während Verdünnung einen Ausgleich der Contraste bewirkt (bei Unterexposition und contrastreicher Beleuchtung).

Die Raschheit der Entwicklung der Details wird bewirkt durch Vermehrung des Alkalis, respective Verwendung von Laugen, Concentration und Temperatur des Entwicklers und Vermeidung verzögernder Zusätze.

Durch die Entwicklung muss in der belichteten Bromsilbergelatineschichte mehr Silber reduciert werden, als dem Gehalte an Silberbromür entspricht, denn wenn man eine belichtete Bromsilberplatte fixiert, so müsste dem Processe $Ag_2Br = Ag + AgBr$ entsprechend noch halb so viel Silber abgeschieden werden, als beim Entwickeln: $Ag_2Br = Ag_2 + Br$.

Während zumeist angenommen wird, dass der Entwickler nur jenes Silberbromür weiter reduciert, welches durch das Licht direct erzeugt wurde, nimmt Liesegang an, dass die Bromsilbercomplexe nur an der dem Lichte zugekehrten Seite in Silberbromür verwandelt werden.

Bei der Entwicklung wird aus dem Ag_2Br das Silber frei, welches im Momente des Entstehens auf das nächstliegende Silberbromid einwirkt und Ag_2Br bildet, das nun wieder durch den Entwickler zerlegt wird und so fort, bis der ganze Complex reduciert ist.

Nach Hodgkinson ist das im Lichte gefärbte Chlorsilber ein Oxychlorid $Ag_2O.Ag_2Cl_2$. Das latente Lichtbild besteht nach Hodgkinson aus Oxybromid Ag_4OBr_2.[2]) Nach Carey Lea besteht es aus Photobromid;[3]) nach Prof. Namias findet überhaupt bei der Belichtung von Bromsilber keine chemische Einwirkung statt; er vermuthet, dass diese nur in einer Änderung des Baues der kleinsten Bromsilbertheilchen besteht.[4])

---

[1]) Hübl: Die Entwicklung 1898.
[2]) Phot. Corr. 1887, S. 376. Phot. News 1887, Nr. 1502.
[3]) Phot. Corr. 1887.
[4]) „Bulletino della Società fotographic a Italiana."

Digitized by Google

Prof. Dr. R. Abegg (Göttingen) weist in neuester Zeit darauf hin,[1]) dass die Annahme, das latente Bild bestehe aus metallischem Silber (Silberkeimtheorie), mehr Wahrscheinlichkeit habe, als die Silberbromürtheorie.

Die einzige Reaction, die für das Silberbromür spricht, ist ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure; nun aber wird durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck fast nahezu zerstört. Für die Wirkung der sogenannten Silberkeime spricht nach Abegg, Eders Versuch der Entwicklung von unbelichtetem Bromsilber, welches mit Silberdraht in Berührung gebracht wurde; ferner Abneys Experiment, welcher eine belichtete und entwickelte Platte mit unbelichteten Emulsionen übergoss; bei fortgesetzter Entwicklung verstärkte sich das Negativ;[2]) ferner entwickelt sich das Bild in einer Emulsionsschichte, welche über eine exponierte Platte gegossen wurde; hier entsteht das Bild beim Entwickeln gleichzeitig in der ursprünglich belichteten, wie in der unbelichteten Schichte und zwar stärker in der äußeren unbelichteten.

Abegg erwähnte weiter: Man hat das Reifen häufig als eine Modificationsänderung des Bromsilbers gedeutet, da mit dem Reifen gleichzeitig eine Vergrößerung des Plattenkornes erfolgt. Nun lehrt aber der Augenschein, dass diese Verschiedenheit des Plattenkornes der unentwickelten Platten thatsächlich nicht oder nur in sehr unerheblichem Maße besteht,[3]) sondern erst bei den entwickelten Negativen erscheint.

Da die Anwesenheit der Gelatine für das Reifen nothwendig ist, so muss das Reifen ihrer chemischen Einwirkung (Silberkeimbildung) zugeschrieben werden. Nach Abegg ist die Entwickelbarkeit des latenten Bildes an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden, welche bereits durch das Licht bei der Exposition gebildet wurden.

Kogelmann (Graz) machte 1894 die Entdeckung, dass eine exponierte und fixierte Platte physikalisch entwickelt werden könne. Neuhauss[4]) befasste sich 1898 ebenfalls mit diesen Experimenten, ebenso Dr. Haschek.[5])

Abegg erklärt diese Erscheinung ebenfalls auf Grund der Silberkeimtheorie, doch ist zu erwähnen, dass die Zersetzung der Subhaloide beim Fixieren wie folgt angenommen wird: $Ag_2Br = Ag + AgBr$, womit also das anziehungsfähige Silber erst beim Fixieren entstünde.

Nach Haschek bereitet man sich folgende Lösungen: I. Wasser 100, Rhodanammonium 24, Silbernitrat 4, Natriumsulfit 24, Fixiernatron 5, Bromkali (1 : 10) 6 Tropfen. II. 100 *cm*³ Wasser, 15 *g* Metol, 150 Natriumsulfit. Zum Gebrauche mischt man 6 *cm*³ der Lösung I mit 54 *cm*³ Wasser und 30—40 *cm*³ der Lösung II. Mit diesem Hervorrufen erscheint das Bild auf der ausfixierten und gut abgespülten Platte in etwa 1—2 Stunden in der Aufsicht in allen Details, kräftigt sich aber erst nach weiteren 1—2 Stunden genügend für die nachfolgende Sublimatverstärkung. Man kann die Platte direct in das obige Bad legen, dann entwickelt und fixiert sich das Negativ schon in $^1/_2$—1 Stunde.

---

[1]) Archiv für wissenschaftliche Photographie 1899, S. 15.

[2]) Es herrscht darüber die Ansicht, dass durch die zwischen Bromsilber und metallischem Silber bestehende elektromotorische Kraft die Energie des Entwicklers derart vermehrt werde, dass nun auch das anliegende, unbelichtete Bromsilber noch reduciert werde (Lichthöfe).

[3]) Eder hat constatiert, dass bei Reifungsprocessen das Korn von 0·0008 *mm* auf 0·003 *mm* bis 0·02—0·04 *mm* anwächst.

[4]) Phot. Rundschau 1898, S. 257.

[5]) Phot. Notizen 1899, S. 5.

Digitized by Google

Processe beim Fixieren S. 117—125. Verstärkung: 163, Abschwächuug 187, 122.

Zu den Verstärkern gehören die Quecksilber-Verstärkung, die Uranverstärkung, ferner die verschiedenen Methoden der Silberverstärkung.

Das Abschwächen geschieht mit rothem Blutlaugensalz, mit Ferrioxalat, mit Eisenchlorid oder Kupferchlorid (120 Wasser, 12 Alaun, 12 Kupfervitriol, 24 Kochsalz; man mischt vor dem Gebrauche mit einem gleichen Volumen einer kaltgesättigten, wässrigen Kupferlösung) mit Cyankalium (5 *g* Cyankalium, $2^1/_2$ Jodkalium, $2^1/_2$ *g* Quecksilberchlorid, 1000 Wasser). Zu bedeutende Quecksilberverstärkung wird mit einem $^1/_2$—$2^0/_0$igen Fixierbad abgeschwächt. — Das Abschwächen von zu dichten Stellen des Negativs geschieht durch Reiben mittelst eines Lederlappens, den man mit Alkohol benetzt.

Silberjodür Ag_2J wird aus dem Fluorür durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhalten. Es bildet das latente Lichtbild beim nassen Collodionverfahren.

Silberjodid AgJ. Es bildet sich bei der Fällung von Silbersalzen mittelst löslicher Jodide oder Jodwasserstoffsäure als schwefelgelber bis grüngelber Niederschlag; außerdem bildet es sich bei der Einwirkung von Jod oder Jodiden auf das Metall, Chlor- oder Bromsilber. Es ist im Ammoniak unlöslich, verliert jedoch durch dasselbe seine gelbe Farbe. Es löst sich reichlich in Jodwasserstoffsäure, in conc. Lösungen von Alkali- und Erdalkalijodiden, in Mercurinitrat- und Silbernitratlösungen ($2AgNO_3 + AgJ$). Leicht wird es vom Cyankalium aufgelöst, weniger leicht vom Natriumthiosulfat. Chlorgas führt das Silberjodid in Chlorid über.

Fällt man Jodsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat, so entsteht lichtempfindliches Jodsilber als dunkelgelber, käsiger Niederschlag, welcher sich im Lichte grünlichgrau färbt. Bei Überschuss an Jodsalz entsteht pulveriges Jodsilber, welches sich im Lichte nicht färbt, wohl aber erhalten beide nach der Belichtung die Eigenschaft, pulveriges Silber oder Quecksilber im status nascendi anzuziehen; allerdings ist auch hier der dunkelgelbe Niederschlag lichtempfindlicher; durch jodabsorbierende Stoffe wie Tannin, arsenigsaures Natrium, Silbernitrat wird die Wirkung des Lichtes in hohem Grade befördet.

Auf diesen Eigenschaften des Jodsilbers beruht das nasse Collodionverfahren.

Ein jodiertes Collodion (S 154) wird im Silberbade sensibilisiert. Das **Negativ-Silberbad** wird wie folgt hergestellt: 2 *g* Silbernitrat, 120 cm^3 Wasser, 3 cm^3 Jodkaliumlösung (1 : 100), dazu kommen bei Neigung zur Schleierbildung drei Tropfen Salpetersäure 1 : 10.

Das noch unverwendete, nach der gegebenen Vorschrift angesetzte Silberbad enthält Silbernitrat ($AgNO_3$), Jodsilber (JAg), Kaliumnitrat (KNO_3), Wasser (H_2O).

Häufig zeigt dieses Silberbad eine sauere Reaction, da die Krystalle von Silbernitrat nicht immer von der saueren Mutterlauge befreit werden.

Digitized by Google

Wurde das Silbernitrat bei 160—170° getrocknet und zum zweitenmale krystallisiert, so ist es frei von Salpetersäure, und eine reine, conc. Lösung wird blaues Lackmuspapier nicht roth färben, im Gegentheil rothes Lackmuspapier wird durch selbes langsam blau gefärbt, was wohl nicht auf eine Zersetzung des Silbersalzes schließen lässt, da es erst bei 198° C. schmilzt.

Viel freie Säure ist mittelst Sodalösung (1 : 10) zu neutralisieren und hierauf per Liter Silberbad mit je 3 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1·22) anzusäuern, um Schleierbildung beim Entwickeln zu verhindern. Das Silberbad enthält jetzt auch Natriumnitrat ($NaNO_3$) und freie Salpetersäure (HNO_3). Essigsäure wirkt weniger gut als Salpetersäure, da leicht schwerlösliche Krystalle von essigsaurem Silber entstehen, welche sich auf den Negativen in Form von spieß-, kreuz- und schwertförmigen Flecken bemerkbar machen. Essigsäure allein wäre nicht im Stande das Silbernitrat unter Bildung von Silberacetat und freier Salpetersäure zu zersetzen; bei Gegenwart eines Alkali aber, z. B. Natron, bildet sich essigsaures Natrium, welches mit Silbernitrat eine Umsetzung eingeht, infolge derer essigsaures Silber und Natriumnitrat entsteht. Ein Salz der Essigsäure wird durch Salpetersäure zersetzt. Um Essigsäure aus einem Silberbade vollständig zu vertreiben, müsste selbes abgedampft werden.

Beim Sensibilisieren der Collodionplatten (Seite 155) kommen folgende neue Stoffe in das Silberbad und häufen sich daselbst immer mehr an: Alkohol, Äther, Salze, z. B. die Nitrate des Cadmiums, Ammoniums, Kaliums und organische Zersetzungsproducte; ferner wird das anfangs nur schwach sauere Silberbad durch längere Anwendung etwas sauerer, indem das freie Jod des Collodions Salpetersäure und Sauerstoff in Freiheit setzt:

$$2\,AgNO_3 + J_2 + H_2O = 2\,JAg + 2\,HNO_3 + O.$$

Dieser freigewordene Sauerstoff verursacht auch die Entstehung von jodsaurem Silber in der Schichte, welches verzögernd wirkt. Im allgemeinen wird es nicht nothwendig sein, fortwährend zu neutralisieren, da die Menge der frei gewordenen Säure unbedeutend ist, nur wenn die Cuvette, welche das Silberbad enthält, enge ist, und die Platten groß sind, so mag zuweilen der Zusatz einer geringen Menge von Alkali erforderlich sein, damit die Schichte ihre Empfindlichkeit nicht verliert und nicht schwache, metallische Negative gibt oder eine Umkehrung des Bildes eintritt.

Ein saueres Bad erhält die Lichter rein und durchsichtig. Das Bad kann auch durch Anhäufung des Cadmiumnitrates und durch Essigsäure, welche sich durch Oxydation des Alkohols bildet, zu stark sauer werden. Den Übergang des Alkohols zur Essigsäure bildet das Aldehyd, welches außerordentlich reducierend wirkt und daher Schleier veranlasst. Kochen des Bades nach dem Behandeln mit Hypermanganat hilft diesem Fehler ab.

Allmählich wird auch Jodsilberüberschuss entstehen; Jodsilber ist in der Wärme weniger löslich, als in der Kälte; es ist daher nothwendig, das Silberbad bei merklicher Abscheidung des Jodsilbers zu kühlen, um das Festsetzen des Jodsilbers auf die Negative zu vermeiden; es veranlasst einen mehligen Überzug und nach dem Entwickeln zahllose, gelbe Flecke oder kleine Löcher. Um das überschüssige Jodsilber zu entfernen, kann man das Silberbad mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnen, wodurch der Überschuss an Jodsilber fast vollständig gefällt wird. Man filtriert und dampft auf das ursprüngliche Volumen ein oder man setzt auf je 100 cm^3 zugesetzten Wassers je 10 g Silbernitrat zu. Bei Gegenwart von organischen Substanzen finden Jodsilberausscheidungen viel rascher statt, als ohne denselben (Vogel).

Das Silberbad kann eine alkalische Reaction annehmen, wenn man durch Soda kohlensaures Silber erzeugt und dieses infolge der Gegenwart von Ammoniumnitrat gelöst wird. Ein alkalisches Bad veranlasst eine Verschleierung des Bildes. Das Ansäuern geschieht mit Salpetersäure.

Die organischen Stoffe im Silberbad geben zu allerlei Fehlern Veranlassung, so zur Schleierbildung, zur Entstehung von unregelmäßigen Reduc-

Digitized by Google

tionen, Flauheit des Bildes und geringer Empfindlichkeit. Organische Substanzen kommen außer durch das Collodion, durch unreines Silbernitrat, Staub oder durch Silberbadtassen aus Papiermaché etc. in das Bad. Solche Bäder werden restauriert, indem man das Silberbad 24 Stunden dem Sonnenlichte aussetzt, wobei sich der größere Theil der organischen Substanzen in Verbindung mit dem reducierten Silberoxyd ausscheidet (Kaolin oder frisch niedergeschlagenes Silberoxyd hält nur gewisse organische Stoffe zurück, wie z. B. Albumin). Gut wirkt ein Zusatz von schwacher Cyankaliumlösung (1 : 50), bis eine starke, weiße Trübung (AgCN) entsteht, worauf man sonnt, oder man macht einen Zusatz von Natriumchlorid oder citronensaurem Kalium und sonnt hierauf.

Ein vorzügliches Mittel zur Zerstörung der organischen Substanzen im Silberbade bildet das Kaliumpermanganat. Man löst 1 *g* dieses Salzes in 100 *cm*³ Wasser und fügt 1 *cm*³ Salpetersäure zu. Von dieser Lösung setzt man tropfenweise so lange zum Silberbad, bis selbes eine schwache Rosafärbung behält. Waren viel organische Substanzen vorhanden, so wird ein großer Zusatz der Lösung nothwendig sein, gleichzeitig wird eine bräunliche Trübung von abgeschiedenem Mangandioxyd entstehen. Nach der Filtration kann das Bad verwendet werden.

Am sichersten werden die organischen Substanzen durch Eindampfen und Schmelzen des Silberbades entfernt. Früher scheidet man das Jodsilber durch Verdünnen mit Wasser ab. Dieses geschmolzene Silbernitrat wird durch das reducierte Silber grau bis schwarz erscheinen.

Wenn das Bad sehr reich an Cadmium- und Alkalisalzen ist, so genügt das Schmelzen des Silbernitrates behufs Reinigung nicht, denn die Nitrate des Cadmiums, Kaliums, Natriums und Calciums sind nicht flüchtig.

Das Silberbad ist nach längerem Gebrauche auf seinen Gehalt an Silbernitrat zu prüfen. (Maßanalyse S. 259).

Der Verbrauch an Silberbad per 100 *cm*³ beträgt etwa 0·58 *cm*³ oder 0·058 *g* Silbernitrat, außer diesem mechanisch festgehaltenen Silbernitrat sind 0·013 bis 0·02 *g* metallisches Silber in Form von Jodbromsilber gebunden.

Bei der Belichtung finden folgende Processe statt:

$$12\,AgJ = 6\,Ag_2J + J_6$$

$$6\,AgNO_3 + 6\,J + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

Das bei der Belichtung frei gewordene Jod wird durch das Silbernitrat sofort gebunden, wodurch neuerlich Jodsilber neben jodsaurem Silber entsteht, gleichzeitig wird Salpetersäure frei.

Die exponierte Platte enthält nun ein sichtbares (latentes) Lichtbild, bestehend aus Silberjodür.[1]) Gießt man nun eine Eisenvitriollösung[2]) über die Platte, so wird durch Wechselwirkung von dem auf der Platte befindlichen, freien Silbernitrat mit dem Ferrosulfat Silber abgeschieden, welches vom Silberjodür, proportional der Lichtwirkung, angezogen wird.

$$6\,FeSO_4 + 6\,AgNO_3 = 6Ag + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Fe(NO_3)_3.$$

Das unveränderte Jodsilber, sowie das Silberjodür wird hierauf mittelst der Lösung des Fixiersalzes oder des Cyankaliums aufgelöst (fixiert) S. 104 und 117. — Über Verstärkung und Abschwächungsmethoden S. 163, 187, 235 resp. 186, 104.

---

[1]) Dieses latente Bild wird nach Vogel durch Jodkalium zerstört:

$$12\,Ag_2J + 2\,AgJO_3 + 12\,HNO_3 + 12\,KJ = 26\,AgJ + 12\,KNO_3 + 6\,H_2O.$$

[2]) 4 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Essigsäure, 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser

Digitized by Google

Beim nassen Collodionverfahren pflegt man die Negative zumeist vor dem Fixieren zu verstärken. Zu dem Zwecke setzt man zu dem Eisenvitriolentwickler gleich viel einer Lösung von 2 Th. Silbernitrat, 3 Th. Citronensäure, 3 Th. Alkohol. 100 Th. Wasser; die Mischung kann direct nach der Entwicklung auf das Negativ gegossen werden. Diese Art der Verstärkung ist eine fortgesetzte Entwicklung. — Sehr gut geeignet ist auch der Pyro-Verstärker: Pyrogallol 1 *g*, Wasser 300 *cm*^{3}, 1—1$^1/_2$ *g* Citronensäure; zu dieser Lösung fügt man einige Tropfen bis zum gleichen Volumen einer 2%igen Silbernitratlösung. Vor dem Aufgießen dieses Verstärkers muss die Platte sehr sorgfältig abgespült werden.

Nach dem Fixieren kann die Verstärkung mit Silber, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid vorgenommen werden; gebräuchlich ist auch die Verstärkung durch Überführung der in AgCl oder AgJ umgesetzten Negativbilder in Schwefelsilber mit Schwefelammonium (hellgelbes) oder Färbung mittelst Schlippe'schem Salz; andere Methoden beruhen auf Verwendung des von Selle erfundenen Uran-Verstärkers, des Blei-Verstärkers von Eder und Toth, der Verwendung von Kupferbromid, Gold- und Platinsalzen u. s. w.

Über das rationelle Sammeln und die Verarbeitung silberhaltiger Rückstände berichtet Verfasser in zwei selbstständigen Broschüren. Es sei hier nur kurz darauf hingewiesen, dass jede silberhaltige Lösung, jedes Stückchen silberhaltigen Papiers etc. gesammelt werden soll, da die Ausbeute immerhin bedeutend genug ist, um die geringe Mühe des Sammelns zu lohnen.

Die silberhaltigen Rückstände des Photographen sind:

1. Entwickler und Waschwässer aus dem nassen Collodionverfahren (Fällung mit etwas Salzsäure).
2. Alte Silberbäder (Auskrystallisieren von Silbernitrat und Fällen des Restes mit Salzsäure).
3. Silberhaltige Papiere (sind unverascht an die Scheideanstalt abzuliefern).
4. Waschwässer von gesilberten Papieren (Fällen mit Salzsäure).
5. Fixierbäder (Fällen mit Zinkstaub S. 152 oder mit Schwefelkalium S. 99).

Kupfer.

Das Kupfer kommt gediegen und in Erzen vor; es hat eine rothe Farbe, starken Glanz, ist sehr politurfähig, zähe und lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, an feuchter oxydiert es sich an der Oberfläche ziemlich rasch und überdeckt sich mit sogenanntem Grünspan (basisch kohlensaures Kupfer), beim Erhitzen oxydiert es sich rasch und bildet einen braunschwarzen Überzug (Kupferhammerschlag). Kupfer ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich; in conc. löst es sich unter Entwicklung von SO_2. Salpetersäure löst es zu Kupfernitrat; Salzsäure löst es, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwicklung von Wasserstoff. Bei Luftzutritt löst es sich auch im Salmiakgeist mit blauer Farbe und bildet salpetrigsaures Kupferammonium und salpetrigsaures Ammonium. Die Legierungen mit Kupfer zeichnen sich durch Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Politur-

Digitized by Google

fähigkeit, Gießbarkeit, Dehnbarkeit und goldähnliche Färbung aus Tombak (mit 18% Zn), Messing (mit 18 bis 50% Zn), Aluminiumbronze (Stahlbronze) (bis 10% Al) Bronze (Sn). Eine Beimengung anderer Metalle macht es brüchig.

Das Kupfer wird aus seinen Erzen auf trockenem Wege und aus kupferarmen Erzen auf nassem Wege (Cementkupfer) gewonnen. Die Reindarstellung des Kupfers geschieht auf elektrolytischem Wege. Das käufliche Kupfer enthält gewöhnlich Spuren anderer Metalle, welche in den Erzen vorkommen, ferner manchmal Arsen, Schwefel und Sauerstoff. Reines Kupfer erhält man durch Elektrolyse einer Lösung reinen Kupfervitriols.

Das Kupfer dient zum Kupferdruck, d. i. der Druck aus der Tiefe von einer durch Stich oder mittelst Heliogravure erzeugten Kupferdruckplatte und zum Kupferemailverfahren (Autotypie S. 42).

Kupferdruckplatten sollen vollkommen homogen sein, was bei gewalzten Kupferplatten nicht immer der Fall ist, ferner eine entsprechende Härte, Festigkeit und Zähigkeit besitzen, um Formveränderungen oder Bruch der Platte beim Drucke auszuschließen.

Durch Elektrolyse hergestelltes Kupfer wird als Pulver, Sand oder Schwamm ausgeschieden, wenn die Stromstärke so groß ist, dass gleichzeitig Wasserstoffentwicklung auftritt; ist die Stromstärke so gering, dass sie noch lange nicht hinreicht, Wasserstoffentwicklung zu veranlassen, so wird grobkrystallinisches Metall ausgeschieden; ist die Stromstärke aber möglichst groß, ohne dass jedoch Wasserstoffentwicklung auftritt, so erhält man das Kupfer als zähen, gediegenen, feinkörnigen Niederschlag.

Angesäuerte Bäder[1]) liefern stets ein weitaus feineres Krystallaggregat als normale Lösungen. Bei einer Anwendung einer 20%igen Kupfersulfatlösung, welche mit circa 3% Schwefelsäure angesäuert wurde, darf die Stromstärke 3 Ampère pro dm^2 nicht überschritten werden. Befindet sich aber das Bad in fortwährender Bewegung, so kann man mit der Dichte bis 4 Ampère steigen. Die Größe entspricht einem Niederschlag von 47 g Kupfer pro dm^2 in 10 Stunden. Die absolute Festigkeit des Kupferniederschlages ist nur von der Stromdichte abhängig, sie nimmt bis 2·5 Ampère zu, bei höherer Dichte wieder ab. Die Elasticitätsgrenze und elastische Streckung zeigen im 20%igen Bad bei circa 1·3 Ampère Dichte ein Maximum. Die Zähigkeit des Metalles scheint bei circa 0·6 Ampère Dichte ein Maximum zu besitzen. Die Härte ist bei hoher Stromdichte größer als bei geringer. Der Einfluss der Zusammensetzung des Bades auf die Eigenschaften des Niederschlages ist ein viel geringerer, als jener der Stromdichte, daher es ziemlich gleichgiltig ist, ob man eine 15—20%ige Kupfervitriollösung benützt und diese mit 3 oder 6% Schwefelsäure ansäuert.

Strebt man sehr zähes, weiches Metall an, so kann man eine Stromdichte von circa 0·6 Ampère benützen; verlangt man sehr festes, hartes Kupfer, so wird man eine Dichte von circa 2·5 Ampère zur Anwendung bringen.

Bei Erzeugung heliographischer Druckplatten, als auch bei deren Vervielfältigung wird sich die Verwendung einer Stromdichte von circa 1·3 Ampère und ein 20%iges mit 3% Schwefelsäure angesäuertes Kupfervitriolbad empfehlen.

Eine unter diesen Verhältnissen erzeugte Druckplatte a) zeigt folgende Cohäsionsdaten im Vergleich zu einer als tadellos anerkannten, kalt gehämmerten, gewöhnlichen Kupferstichplatte b):

---

[1]) Hübl, Studien über die Erzeugung galvanischer Druckplatten („Mitth. des k. k. militär-geogr. Inst.“, VI. Bd., 1886).

Digitized by Google

	a)	b)
Absolute Festigkeit:	3378 *kg.*	4230 *kg.*
Elasticitätsgrenze:	1047 „	922[1] „
Zähigkeit:	17·6%	1·5%[2]

Die Erfahrung hat ferner gelehrt, dass in vertical hängender Lage erzeugte Platten nach lothrechter Richtung größere Festigkeit, Elasticitätsgrenze und Zähigkeit besitzen als in horizontaler Richtung, und man wird Druckplatten stets so erzeugen, dass der festeste Zusammenhang der Metalle in jener Richtung liegt, nach welcher die Platte durch die Druckpresse geht.

Kupfer wird in sehr guter Qualität aus Schweden geliefert; das beste wird unter dem Namen Rosettenkupfer in den Handel gebracht.

Zur Prüfung seiner Tauglichkeit zur Ätzung ätzt man eine Stelle der Platte mit verdünnter Salpetersäure; zeigt die geätzte Stelle mit der Lupe eine stark poröse, geaderte oder gefleckte Oberfläche, so ist dieses Kupfer nicht verwendbar.

Als Ätzflüssigkeit, besonders für heliographische Processe ist eine neutrale, säurefreie Eisenchloridlösung zu empfehlen, wobei die concentrierte Lösung schwächere, die mehr verdünnte, stärkere Wirkung gibt. Auch auf Messing ist das nämliche Ätzmittel verwendbar.

Die Hochätzkunst in Kupfer und Messing wird außer zur Autotypie, hauptsächlich noch zu Prägeformen für Golddruck und Bucheinbände benützt.

Dr. R. Böttcher empfiehlt als Ätzflüssigkeit 10 Th. rauchende Salpetersäure verdünnt mit 70 Th. Wasser, hiezu setzt man eine siedende Lösung von 2 Th. chlorsaurem Kalium in 20 Th. Wasser. Um geringere Wirkungen zu erzielen, kann eine Verdünnung bis zu 400 Th. Wasser stattfinden. Für Messing und Alpacca wird empfohlen: 10 *g* Kaliumchlorat unter Kochen gelöst in 100 Th. Wasser; nach erfolgtem Abkühlen fügt man 60 *g* Königswasser verdünnt mit 200 *g* Wasser zu.

Auf jodierten, chlorierten oder bromierten Kupferplatten kann man nach Art der Daguerreotypien durch Entwicklung mit Quecksilberdampf Lichtbilder herstellen. Die Platten sind aber wenig empfindlich. Wird die jodierte und belichtete Kupferplatte Schwefelwasserstoffdämpfen ausgesetzt, so färbt sie sich nach Maßgabe der Belichtung ungleich. Es lassen sich auch photographische Bilder auf Kupferplatten ohne Entwicklung herstellen; die Methoden beruhen auf der Herstellung dünner Schichten von Kupferchlorür-Bromür-, Jodür- oder -Fluorür, welche Verbindungen lichtempfindlich sind; es konnte bis jetzt nur das Bild auf der bromürten Kupferplatte mit Natriumchlorid oder unterschwefligsaurem Natrium fixiert werden.

Kupferoxydul Cu_2O erhält man als helles, ziegelrothes Pulver, wenn man Zucker in einer Kupfervitriollösung löst, zum Sieden erhitzt und nun Kalilauge zusetzt.

---

[1]) Eine bleibende Längenänderung von 0·0001 zu Grunde gelegt.
[2]) Verbliebene Streckung.

Digitized by Google

Die alkalische Zuckerlösung wirkt reducierend; ähnlich wirken salzsaures Hydroxylamin und Kalilauge. Kupferoxydul löst sich im Ammoniak, die Lösung absorbiert Sauerstoff und färbt sich blau. In verdünnten Säuren löst es sich unter Kupferabscheidung. Lea verwendete es zum Entwickeln von Chlorsilberbildern. Glasflüsse färbt es rubinroth (Dunkelkammerfenster).

Kupferoxyd CuO erhält man durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von Cuprinitrat, Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat.

Es bildet ein schwarzes, amorphes Pulver. Beim Erhitzen mit org. Substanzen oxydiert es deren Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, den Wasserstoff zu Wasser, wobei es selbst sehr leicht zu Kupfer reduciert wird. (Analyse organischer Stoffe.)

Taucht man zwei mit Kupferoxyd überzogene Kupferplatten in eine Lösung von oxalsaurem Kali, so erhält man bei Belichtung der einen Platte und Verbindung der Platten durch einen Leitungsdraht einen Strom, welcher der Stärke der Belichtung proportional ist. Das Maximum der Lichtwirkung[1]) liegt hiebei in Ultraroth.

Cuprohydrat $CuOH$ bildet sich als gelbes Pulver, wenn man Kupferchlorür mit einer Lauge behandelt. Es wird beim Trocknen an der Luft blau und verwandelt sich in Cuprihydrat.

Cuprihydrat $Cu(OH)_2$ bildet einen bläulichen Niederschlag, wenn eine Kupfervitriollösung mit Kalilauge versetzt wird:

$$CuSO_4 + 2\,KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4;$$

beim Erwärmen verwandelt sich das Hydrat in CuO. Kupferhydroxyd und Kupferoxyd lösen sich im Ammoniak mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung besitzt die Eigenschaft, Holzfaserstoff (Papier, Baumwolle) zu lösen (Schweitzer'sches Reagens).

Cuprinitrat $Cu(NO_3)_2$ krystall. mit $5\,H_2O$ bildet blaue, an der Luft sehr zerfließliche Krystalle.

Kupfersulfür Cu_2S erhält man durch Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf.

Kupfersulfid CuS bildet einen schwarzen Niederschlag, wenn die Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff gefällt werden; der Niederschlag oxydiert sich rasch an der Luft.

Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$ Kupfervitriol bildet große, blaue Krystalle, welche an der Luft, etwas verwittern; bei 200° verliert der Kupfervitriol sein Krystallwasser und wird dann weiß, in diesem Zustande absorbiert das Kupfersulfat energisch Wasser und wird durch die geringste Menge desselben wieder blau gefärbt. Diese Erscheinung benützt man zur Erkennung vorhandenen Wassers im Äther, Alkohol, Benzol etc. Weißer Kupfervitriol kann daher auch zur Entwässerung derartiger Körper verwendet werden.

Kupfervitriol wird als Zusatz zum Eisenvitriol-Entwickler genommen, um größere Klarheit zu bewirken, ähnlich wirken auch $ZnSO_4$, $MgSO_4$ etc.; ferner findet es beim Abschwächen von Gelatinenegativen Verwendung. Man löst 10 Th. Kupfervitriol,

[1]) B. Thommeck (Phys. Institut, Breslau).

Digitized by Google

30 Th. Kochsalz in 120 Th. Wasser; es bildet sich Kupferchlorid. 1 Th. dieser Lösung wird mit 10 Th. Wasser verdünnt, darin das Negativ gebadet, bis es oberflächlich weiß erscheint; hierauf wird das gebildete Chlorsilber durch Ammoniak (1 : 6) gelöst.

Für Zwecke der Galvanoplastik eignet sich vorzüglich der aus England importierte, kleinkrystallinische Vitriol, welcher aus Kupferplatten von unbrauchbar gewordenen Schiffsbeschlägen dargestellt wird; diese werden mit Schwefel geröstet, wobei CuS und schließlich basisch schwefelsaures Kupfer gebildet wird; durch Behandeln mit Schwefelsäure wird dann neutrales Kupfersulfat erzeugt.

Zum Verkupfern von Zinkdruckplatten verwendet man als elektrolytische Badeflüssigkeit eine Lösung von Cyankalium-Kupfercyanür, welche man erhält, wenn man zu einer Lösung von Kupfervitriol Cyankalium im Überschuss gibt:

$$CuSO_4 + 2\,KCN = Cu(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$2\,Cu(CN)_2 + 2\,KCN = Cu_2(CN)_2\,2\,CNK + 2\,CN.$$

Wie schon erwähnt, wird das Cyan bei Gegenwart von Na_2SO_3 in Blausäure verwandelt, die durch Ammoniak gebunden wird.

Aus der Lösung von Cyankalium-Kupfercyanür ist das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff nicht fällbar. Fügt man zu einer Kupfersulfatlösung Ammoniak, so entsteht $Cu(OH)_2$, das im Überschuss des Ammoniaks löslich ist; aus der dunkelblauen Lösung wird mittelst Alkohol ein dunkelblauer Niederschlag $CuSO_4\,4\,NH_3 + H_2O$ gefällt.

Die Salpetersäure wurde früher bei den ersten Ätzungen des Zinks durch eine Kupfervitriollösung ersetzt.

Mit den Alkalisulfaten bildet der Kupfervitriol hellblaue Doppelsalze.

Kupferchlorür CuCl oder Cu_2Cl_2 erhält man am bequemsten, wenn man durch die concentrierte Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz Schwefeldioxyd leitet, wobei es sich als ein weißes Pulver ausscheidet.

An der Luft färbt es sich rasch grün, indem sich basisches Kupferchlorid

bildet. Kupferchlorür löst sich leicht im Ammoniak und auch in Salzsäure, die Lösungen absorbieren Kohlenoxyd.

Kupferchlorür ist direct lichtempfindlich, das weiße Pulver färbt sich im Lichte roth bis violett und schwarzbraun, ähnlich verhalten sich auch mit Chlor, Brom oder Jod geräucherte Kupferplatten. Solche Kupferplatten lassen sich nach der Belichtung in der Camera mit Quecksilberdämpfen entwickeln; auch das durch Fällung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür $SnCl_2$ erhaltene Kupferchlorür ist im Lichte zersetzbar. A. und L. Lumière fanden, dass Kupferchlorür-Ammoniak einer der energischesten Entwickler für schwache Lichteindrücke ist. Die Wirkung geschieht nach folgender Gleichung:

$$2\,Ag_2Br + 2\,CuCl = 2\,Ag_2 + CuCl_2 + CuBr_2.$$

Digitized by Google

Leider oxydiert sich indessen die Flüssigkeit schnell an der Luft und das gebildete Kupferchlorid und Kupferbromid zerstören das latente Bild, so dass man immer nur ein flaues Bild auf der Oberfläche erhält, selbst wenn man unter Luftabschluss arbeitet. Um diesen Entwickler herzustellen, kocht man eine saure Lösung von Kupferchlorid mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer, schlägt das Chlorür durch Wasser nieder, wäscht es unter Ausschluss von Licht und Luft und löst es im Ammoniak; oder man trägt nach und nach NaCl, sowie Na_2SO_3 und NH_3 in eine Lösung von $CuSO_4$ ein.

Das Kupferchlorür ist im trockenen Zustande unempfindlich gegen Licht, befeuchtet man es jedoch mit etwas Wasser, so wird es beim Belichten rasch schmutzigviolett und schwarzbraun (A. Vogel). Auch die in wässriger, schwefliger Säure befindlichen Krystalle werden schon nach 5 Minuten kupferfarben und metallglänzend; diese Veränderung geht nur an der Oberfläche vor sich; die schweflige Säure dient dabei nur zur Verhinderung der Oxydation (Wöhler). Von verdünnter Salpetersäure wird das Kupferchlorür bei Lichtabschluss gar nicht angegriffen; dem Lichte ausgesetzt, werden die Krystalle schnell schwarz und kupferglänzend. Auch unter verdünnter Schwefelsäure ist es lichtempfindlich, aber bei weitem nicht so stark, wie unter Salpetersäure. Mit Eisessig gewaschen, findet keine Veränderung statt (Rosenfeld). Wöhler hält das Product für Oxychlorür.

Taucht man eine Kupferplatte in eine Lösung von Kupferchlorid, Eisenchlorid, verdünntes Königswasser oder in irgend eine Flüssigkeit, welche Chlor an sie abzugeben vermag, so bedeckt sie sich mit einer zusammenhängenden, hellgrauen Schichte von mikroskopischen Krystallen. Am Lichte wird dieselbe, wenn Feuchtigkeit in der Atmosphäre enthalten ist, schwarz (Renault). Eine mit Chlordämpfen geräucherte Platte verhält sich wie die auf nassem Wege erzeugte (Carlemann). Eine besonders empfindliche Form erhält man, wenn man das Kupfer vorher oberflächlich oxydiert. Das Maximum der Lichtwirkung liegt im Spectrum bei D.

Das kurz belichtete, noch unsichtbare Bild kann nach Talbot wie eine Daguerreotyp-Platte mit Quecksilberdämpfen entwickelt werden.

Mialaret 1865 und Vidal 1884 empfahlen den Gebrauch dieses Copierverfahrens für Graveure und Ätzer.

Die mit Königswasser oder Kupferchlorid chlorierte Kupferplatte ist nach Liesegang wenig empfindlich. Dagegen färbt sich die mit Eisenchlorid und Citronensäure behandelte Platte schon nach wenigen Secunden dunkler. In 5 Minuten erhält man selbst im zerstreuten Tageslichte einen kräftigen, blauschwarzen Abdruck. Die Fixierung gelingt durch kurzes Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure. Der Grund wird dabei metallisch kupferfarben. Lässt man die Säure zu lange wirken, so löst sich beim Reiben die geschwärzte Schichte ab. Nachträglich kann der Grund mit einem silberhaltigen Fixierbade versilbert werden. Man erhält den Daguerreotypien ähnliche Bilder.

Kupferbromür CuBr entsteht beim Eintauchen von Kupferplatten in Bromwasser oder Kupfer-Eisenbromidlösungen. Unter einem Negativ copiert erhält man ein Bild, das sich im Fixierbad fixieren lässt.

Kupferjodür CuJ ist ebenfalls lichtempfindlich, jedoch lassen sich die Bilder nicht fixieren.

Kupferchlorid $CuCl_2 + 2H_2O$ bildet hellgrüne Nadeln. Es ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Es dient als Abschwächer für Negative (1% $CuCl_2$), das entstehende Silberchlorid wird im Fixierbad gelöst. Auch Lösungen von Kupfervitriol (120) und Kochsalz (360) im Wasser (1½ Liter) dienen diesem Zwecke.

Digitized by Google

Gehlen machte 1804 die Beobachtung, dass die gelbgrüne, ätherische oder alkoholische Lösung des Chlorids am Lichte ausbleicht, und dadurch über bräunlichgelb und gelb in farblos übergeht. Setzt man Kupferchlorid dem Sonnenlichte aus, so entsteht scheinbar keine Veränderung, setzt man jedoch nachher im Dunkeln etwas Äther zu, so bildet sich augenblicklich Kupferchlorür.

Liesegang studierte die photochemischen Eigenschaften der Kupfersalze.[1]) Er tränkte zu dem Zwecke reines Filtrierpapier mit einer Lösung von Soda, hierauf mit Kupfersalz und entfernte das durch Wechselwirkung entstandene Natriumsalz durch Waschen.

Kupferchlorid im Fließpapier mit dem Carbonat und Salzsäure erzeugt, gibt nach $^1/_2$ Stunde in der Sonne ein gelbbraunes Positiv; dasselbe lässt sich mit den bekannten Entwicklern oder mit Silbernitrat nicht entwickeln. In Verbindung mit Weinsäure gibt das Papier nach zwei Stunden Belichtung in der Sonne bei nachfolgender Behandlung mit Silbernitrat ein sehr intensiv schwarzes Bild, welches den Eindruck eines Platindruckes macht.

Kupfercitrat auf geleimtem Papier gibt nach 3 Stunden in der Sonne ein schwach braunes Positiv, welches sich mit Silbernitrat wenig verstärken lässt. Das latente Bild, welches nach einer $^1/_4$stündigen Belichtung in der Sonne entsteht, lässt sich mit Rhodanammonium intensiv schwarz entwickeln; jedoch ist der Grund nicht rein und das Bild verschwindet beim Waschen; mit angesäuertem Ferricyankalium behandelt, entsteht ein rothbraunes Bild. — Gelatiniertes Papier, auf dieser Lösung gebadet, ist unempfindlich. Die Löslichkeit der belichteten Stellen veränderte sich nicht. Dagegen gab das Citrat auf Eiweißpapier nach 2 Stunden in der Sonne ein violettes Positiv. Verstärkung mit Silbernitrat gelang nicht. — Mit einer kleinen Menge Bromkalium verhält sich das citronensaure Salz anders. Das schmutziggelb bis braun gefärbte Papier bleicht an den belichteten Stellen aus. Nach $^3/_4$ Stunden erhält man in der Sonne ein gelbbraunes Negativ unter einem Negativ. Ein sehr kurz belichtetes, latentes Bild entwickelt sich rasch intensiv schwarz mit Rhodanammonium. Dabei ist das Salz auf Filtrierpapier empfindlicher, als dasjenige auf geleimtem, und dieses empfindlicher als in einer Gummi-Emulsion.

Der Grund der Bilder ist nicht ganz rein; außerdem lässt sich diese Verbindung nicht fixieren. Die Färbung verschwindet beim Waschen. Behandelt man das Blatt mit angesäuertem Ferricyankalium, so entsteht ein haltbares, rothbraunes Bild. Man erhält jedoch einen reinen Grund, wenn man die letztere Lösung direct, ohne Rhodanammonium, anwendet.

Weinsaures Kupferoxyd mit etwas Bromkalium war nach 5 Minuten Sonnenbelichtung schwach rothbraun positiv ancopiert. In angesäuertem Ferricyankalium entsteht ein stärker braunes Positiv; jedoch ist der Grund hellbraun.

Fehling'sche Lösung zersetzt sich rasch am Lichte, indem sich an der Lichtseite der Flasche Kupferoxydul ausscheidet (Mohr).

Kupfernitroprussid, welches beim Vermischen der Lösungen eines Nitroprussids und eines Kupfersalzes als blassgrüner Niederschlag entsteht, wird im feuchten Zustande am Lichte schieferfärbig.

(Kupfersalze fanden in neuerer Zeit Verwendung, um Farbstoffe auf gefärbten Zeugen lichtechter zu erhalten.)

Von den Mischungen von Kupfersalzen mit anderen Metallsalzen wurde die Combination mit Eisenchlorid von Obernetter (1864) verwendet. Er tränkte Papier mit Eisenchlorid (1·6 spec. Gew.)

[1]) Phot. Arch. 1892, S. 209.

Digitized by Google

13 cm^3, Kupferchlorid 100 g, Salzsäure 12 cm^3, Wasser 1000 cm^3. Das unter einem Negativ belichtete Bild wird zuerst mit Rhodankalium, dann mit Ferricyankalium behandelt, man erhält ein rothes Bild. Die Hauptzersetzung erleidet das Eisenchlorid. Nach Liesegang erleidet dabei auch das Kupfersalz eine primäre Zersetzung. Beim Baden im Rhodankalium bildet sich an den belichteten Stellen weißes Kupferrhodanür, welches durch die reducierende Wirkung des Eisenchlorürs entsteht. Bei der Behandlung mit Ferricyankalium entsteht rothes Ferrocyankupfer. Bringt man das Bild nach gutem Waschen 1—5 Minuten lang in eine Mischung von 100 g Eisenvitriol, 40 g Eisenchlorid, 80 cm^3 Salzsäure und 200 cm^3 Wasser so färbt es sich rothviolett, blauviolett und schwarz; um einen reinen, Ton zu bekommen, wäscht man zuerst in einem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser, dann mit reinem Wasser. Obernetter behandelte das weiße Rhodanbild mit einer ammoniakalischen Lösung von Kaliumpermanganat; man erhält ein braunes Bild von Manganoxyd. Mit Silbernitrat entsteht durch Reduction zu metallischem Silber ein schwarzes Bild.

Eine Mischung von Eisenchlorid mit einer Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium bleicht nach Liesegang nach einer viertelstündigen Belichtung in der Sonne stark aus; Milchsäure beschleunigt den Process. Mit Rhodanammonium und Ferricyankalium lassen sich die Bilder zu blauen Positiven verstärken.

Kupferchlorür löst sich stark in Eisenchlorid. Ein mit der conc. Lösung getränktes Papier gibt nach 10 Minuten in der Sonne ein schwaches Positiv.

Eine mit Kupferchlorür, Chlorlithium und Citronensäure angesetzte Collodionemulsion gibt bei Zusatz von wenig Eisenchlorid schon nach 5 Minuten in der Sonne ein Bild, welches sich nach Obernetters Methode entwickeln lässt. Eine Mischung von Kupferbromid und Eisenchlorid bleicht im Lichte aus; man erhält ein Negativ unter einem Negativ; Eisenchlorid wirkt hierbei nur als Beschleuniger.

Kupferbromid $CuBr_2$ entsteht durch Mischen einer Kupfervitriollösung mit Kaliumbromid. Badet man in der Lösung ein Negativ, so entsteht Silberbromid und Kupferbromür; eine Silbernitratlösung wirkt auf das feuchte Negativ verstärkend:

$$CuBr + 2\,AgNO_3 = AgBr + Ag + Cu(NO_3)_2.$$

Kupferjodid ist im freien Zustande nicht bekannt; es zerfällt sofort in $CuJ + J$.

Arsenigsaures Kupfer $CuHAsO_3$ scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit Natriumarsenit vermischt; es bildet das höchst giftige Scheel'sche Grün des Handels.

Kupfercarbonat $CuCO_3$ ist nicht bekannt; fügt man zu der warmen Lösung eines Kupfersalzes eine Sodalösung, so scheidet sich ein basisches Carbonat $CuCO_3Cu(OH)_2$ als grüner Niederschlag aus. Letzterer ist im Wasser unlöslich, in wässrigen Lösungen der Ammoniumsalze oder alkalischer Bicarbonate löslich. Dieses Carbonat findet beim Messingbad nach Rosseleur Anwendung.

Digitized by Google

Analyt. R. Die Laugen fällen unlösliches, blaues Hydrat, welches aber vom Ammoniak gelöst wird; beim Kochen bilden die Hydrate schwarzes Oxyd. Schwefelwasserstoff fällt das schwarze Sulfid, welches im Cyankalium löslich ist.

VII. Edelmetalle: Au, Pt, Jr, Os, Pa, Rh, Ru.

Die Edelmetalle haben eine sehr große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, ähnlich wie Silicium und Graphit. Von allen Elementen sind speciell das Gold und Platin durch ihre Unveränderlichkeit an der Luft und in der Hitze ausgezeichnet. Iridium und Rhodium sind gegen Säuren und Halogene noch widerstandsfähiger als Gold und Platin und haben einen sehr hohen Schmelzpunkt, während Osmium und Ruthenium überhaupt unschmelzbar sind; letztere verbrennen jedoch ähnlich wie Ametalle an der Luft und bilden Oxyde von saurem Charakter. Das Palladium ist wie Silber in Salpetersäure leicht löslich.

Gold.

Das Gold findet sich fast nur gediegen. Die wichtigsten Lager befinden sich im Transvaal, in Australien, in Sibirien, in Alaska, Südamerika, Californien. In Ungarn und Siebenbürgen findet sich Tellurgold.

Zur Gewinnung des Goldes verwendet man das Waschverfahren, das Amalgamationsverfahren, ferner das Chlorirungsverfahren (Erzeugung von Goldchlorid und Abscheidung des Goldes mit Eisenvitriol) und das Cyankaliumverfahren (Transvaal Ural, Abscheidung durch Zinkspäne oder elektrolytisch auf Bleiplatten).

Das Rohgold enthält Pt, Pa, Ag, Rh, Te; löst man das Metall im Königswasser auf, so bleiben Chlorsilber, Rhodiummetall, Zinnsäure, Sand etc. zurück; aus der Goldchloridlösung wird das Gold mit Ferrochlorid gefällt; das pulverförmige Gold wird geschmolzen und in Form kleiner Barren mit einem Feingoldgehalt von 99·98—99·99% Au in den Handel gebracht.

Zur Herstellung reinen Goldes löst man das Kupfer und Silber enthaltende Metall im Königswasser, bestehend aus 4 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure. Die Lösung wird am Wasserbade abgedampft, dann der Rückstand mit Wasser wieder gelöst, filtriert und die Lösung in eine Eisenvitriollösung gegossen. Nachdem sich das braune Goldpulver abgesetzt hat, wird der Niederschlag gewaschen und getrocknet, eventuell noch mit Borax und Salpeter geschmolzen.

Antimontrichlorid mit Salzsäure und Wasser fällt nur Gold, Silber wird hierbei nicht reduciert, wohl aber durch Eisenvitriol. Als schwammige Masse erhält man das Gold, wenn man eine 10%ige Lösung genau mit pulverisiertem Kaliumbicarbonat neutralisiert; es werden sodann auf 2 At. Gold noch 2 At. des Kaliumbicarbonats in gesättigter Lösung und 3 At. kryst. gepulverte Oxalsäure zugesetzt, worauf während einiger Minuten zum Sieden erhitzt wird.

Aus Goldchloridlösungen wird das Gold durch viele Reductionsmittel, wie Eisenvitriol, Oxalsäure, salzsaures Hydroxylamin mit oder ohne Ätznatron,[1]) Wasserstoffhyperoxyd etc. gefällt. Bei der

[1]) A. Lainer: Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. 1889.

Digitized by Google

Fällung des Goldes mittelst Eisenvitriol aus alten Goldbädern ist zuerst ein Neutralisieren mit Salzsäure vorzunehmen:

$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6.$$

Zinnchlorür fällt das Gold purpurfarben (Goldpurpur). Das Gold wird auch leicht durch Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber gefällt.

Macht man ein altes Goldbad mit Natriumcarbonat alkalisch und setzt nun eine concentrierte, alkoholische Lösung von Anilinroth bis zur tiefbraunen Färbung hinzu, so wird das Gold als Oxydul in Form eines violetten Pulvers niedergeschlagen.

Eisenoxydhaltige Goldniederschläge (8 Th.) werden mit Salpeter (4—7 Th.) in einem halb gefüllten Tiegel geschmolzen; das Eisen wird dabei oxydiert und in Nitrat übergeführt; man erhält somit reines, metallisches Gold.

Pulvriges Gold im Wasser fein vertheilt, erscheint blau oder braunroth bis violettroth. Collodiales Gold löst sich im Wasser mit rother Farbe auf.

Das Gold hat eine gelbe Farbe, hohen Glanz, lässt sich zu äußerst dünnen Blättchen ausschlagen, die Licht von grüner Farbe durchlassen (Blattgold). Es schmilzt schwerer (bei 1035°) wie Kupfer und verflüchtigt, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, merklich. An der Luft bleibt es unveränderlich, wird weder von Salzsäure noch von Salpeter- oder Schwefelsäure angegriffen; Königswasser löst es zu Chlorid. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte angegriffen.

Gold legiert sich leicht mit Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Cu und Ag. In der Industrie wird das Gold außer zu Schmucksachen zur Vergoldung von Metallwaren, Porzellan, Glas verwendet. (Goldplattierung und galvanische Vergoldung.) In der Photographie verwendet man Goldlösungen zum Tonen der Copien.

Die deutschen, französischen Goldmünzen enthalten 90% Au und 10% Cu. Der österreichische Ducaten wiegt 3·4904 *g* und enthält 3·4419 *g* Gold.

Zu Schmuckgegenständen wird gewöhnlich 14karätiges Gold benützt; 24 Karat = 1 Mark Gold; also enthält 14karätiges Gold 58% reines Gold. In Österreich gibt es 4 gesetzliche Goldlegierungen. No. 1 enthält 92%, No. 2 84%, Nr. 3 75%, No. 4 58% Gold.

Goldoxydul Au_2O bildet sich beim Kochen von neutralem Goldchlorid mit kohlensauren oder doppeltkohlensauren Alkalien und Trocknen des Hydrates. Es ist ein braunrothes Pulver, welches durch Salzsäure in Gold und lösliches Goldchlorid zerlegt wird. — **Goldoxyd** Au_2O_3 ist schwarzbraun und wenig beständig. Es zersetzt sich im Lichte in Gold und Sauerstoff. — **Aurohydrat** AuOH wird mittelst Kalilauge aus Goldlösungen gefällt, welche vorher in der Kälte durch SO_2 entfärbt wurden. Es bildet einen dunkelvioletten, im kalten Wasser mit indigoblauer Farbe löslichen Niederschlag. — **Aurihydrat** $Au(OH)_3$ erhält man beim Behandeln des durch Kochen von Goldchlorid mit Magnesia erhaltenen braunen Niederschlages mit Salpetersäure als gelbrothes Pulver. Beim Erhitzen der Hydrate auf 100—200° gehen sie in die entsprechenden Oxyde über. Löst man Goldoxyd oder Aurihydrat in Laugen, so entstehen die **Aurate**, z. B. $KAuO_2$ Kaliumaurat; es ist im Wasser löslich.

Digitized by Google

Versetzt man eine Goldlösung mit **Ammoniak**, so entsteht **Knallgold**, welches äußerst explosiv ist.

Versetzt man eine Goldlösung mit Schwefelwasserstoffwasser, so bildet sich **Schwefelgold** als braunschwarzer Niederschlag, welcher in Schwefelnatriumlösung löslich ist $Au_2S.Na_2S + 8H_2O$, löslich auch im Wasser und Alkohol. Nach Schrötter und Priwoznik erhält man aus Goldchloridlösungen durch Schwefelwasserstoff Niederschläge von nicht constanter Zusammensetzung, Gemenge von Schwefelgold mit Gold und Schwefel.

Natriumaurosulfit $3Na_2SO_3 + Au_2SO_3 + 3H_2O$ bildet sich, wenn man eine alkalische Lösung von Natriumaurat $NaAuO_2$ fast zum Sieden erhitzt und hierauf saures Natriumsulfit $NaHSO_3$ zusetzt. Es bildet ein orangerothes Salz, welches sich leicht oxydiert.

Natriumaurothiosulfat $3Na_2S_2O_3 + Au_2S_2O_3 + 4H_2O$ erhält man durch allmählichen Zusatz einer neutralen 2%igen Goldchloridlösung zu einer Lösung, welche die dreifache Menge Fixiersalz enthält:

$$8Na_2S_2O_3 + 2AuCl_3 =$$
$$3Na_2S_2O_3 . Au_2S_2O_3 + 2Na_2S_4O_6 + 6NaCl.$$

Nach jedem Zusatz muss man warten, bis die zuerst roth gewordene Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat. Durch wiederholte Fällung mit Alkohol erhält man das reine Salz, welches in farblosen Nadeln krystallisiert. Die Lösung desselben wird weder durch Eisenvitriol, Oxalsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Durch salzsaures Hydroxylamin und Ätznatron wird das Gold quantitativ gefällt (Lainer).

Diese Verbindung wurde früher zum Vergolden der Daguerreotypien, später zum Tonen verwendet (Sel d'or von Fordos und Gelis oder Fizeaus Salz). Man hat jedoch bald gefunden, dass das Fixier- und Tonbad in seiner Wirkung unbeständig sei, und dass die Töne, erzeugt in einem frischen Bade, haltbarer als in einem alten waren, weil in ersterem die Tonung durch Gold und nur theilweise durch Mittheilung von Schwefel geschieht; das alte Bad aber nur durch Schwefelung tont (Hardwich).

Kaliumaurocyanid $AuCN.KCN$ erhält man durch Auflösen von Goldoxyd oder Goldsulfid in einer Lösung von Cyankalium. Durch viele Metalle und durch den galvanischen Strom wird daraus Gold gefällt; dieses Doppelcyanid dient zur galvanischen Vergoldung; es bildet sich auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf Gold.

$$2Au + 4KCN + O + H_2O = 2AuCN . KCN + 2KOH.$$

Setzt man eine neutrale Lösung von Goldchlorid allmählich zu einer heißen, conc. Lösung von Cyankalium, so entsteht Kaliumauricyanid $Au(CN)_3KCN$.

Ammoniumgoldsulfocyanür $AuCNS . KCNS$ entsteht, wenn man einer Rhodanammoniumlösung kleine Mengen einer neutralen Goldchloridlösung zusetzt, so lange der rothe Niederschlag beim Umrühren verschwindet. Silbernitrat bewirkt eine Fällung von Silbergoldsulfocyanür $AuCNS . AgCNS$, welcher im Ammoniak löslich ist und sich am Lichte dunkel färbt. — Ammoniak erzeugt in obiger Ammoniumgoldrhodanürlösung eine Fällung ($AuCNS . NH_3$).

Digitized by Google

Setzt man zu einer Rhodanammoniumlösung rasch eine Goldchloridlösung, so entsteht ein Niederschlag von Ammoniumgoldrhodanid $Au(CNS)_3 . KCNS$, welcher sich beim Kochen löst und beim Erkalten zum Theil wieder unverändert abscheidet, während der größere Theil in Lösung bleibt. Will man die Lösung abdampfen, so erhält man unter Abscheidung von metallischem Gold und Entweichen von Rhodanwasserstoffsäure Ammoniumgoldrhodanür nebst Chlorkalium. — Das Ammoniumgoldrhodanid wird durch Wasser zersezt, mit Silbernitrat gibt es einen zuerst rothbraunen, bald weiß und käsig werdenden Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemisch von Silbergoldrhodanür und Rhodansilber.

Das Ammoniumgoldrhodanür kann wie folgt hergestellt werden: 2 *g* Rhodanammonium werden in 10 cm^3 Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, hierauf in Partien von etwa 3—4 cm^3, 30 cm^3 erwärmte Goldchloridkaliumlösung 1 : 100 zugesetzt; vor jedem erneuerten Zusatze wartet man, bis sich die Lösung entfärbt hat.[1]) Theoretisch würden auf 152 *g* Rhodanammonium 377·5 *g* $AuCl_3 . KCl$ nöthig sein.

Man kann auch folgende Herstellungsmethode wählen: Eine Lösung von 1 *g* braunem Goldchlorid in 90 cm^3 Wasser wird zu einer Auflösung von 2 *g* Rhodanammonium in 90 cm^3 Wasser gesetzt und die Mischung mit dem gelbbraunen Niederschlag bis zum Kochen erhitzt, wobei man umrührt. — Nach dem Erkalten der Lösung wird selbe filtriert und das Filtrat auf 200 cm^3 gebracht. Die Lösung erscheint gelb. Man bewahrt sie im Dunkeln auf.[2])

Goldchlorür $AuCl$ bildet sich beim Erhitzen des Goldchlorids auf etwa 180—200°. Die Masse wird zuletzt rein gelb; man zerreibt sie, bis kein Chlorgeruch mehr auftritt und schützt sie vor Feuchtigkeit. Mit Wasser zersetzt sie sich beim Kochen sofort in Gold und Goldchlorid. Mit KOH bildet es Chlorkalium und Goldoxydul; mit Ammoniak $AuCl . NH_3$; beim Schmelzen von Chlorgoldkalium, bis die Masse schwarzbraun geworden ist, entsteht Kaliumgoldchlorür $AuCl . KCl$.

Goldchlorid $AuCl_3$ bildet eine dunkelbraune, krystallinische, hygroskopische Masse, die im Handel nicht zu haben ist. Reines Goldchlorid enthält 64·91% Gold. — Das Goldchlorid des Handels ist salzsäurehaltig; Probeanalysen des Verfassers ergaben 41—51% Goldgehalt; es ist somit weder chemisch reines Chlorwasserstoffgoldchlorid noch weniger aber reines Goldchlorid.[3])

Chlorwasserstoffgoldchlorid $AuCl_3 HCl + 3(\text{oder } 4)H_2O$. Die Lösung des gewonnenen, reinen Goldes im Königswasser wird wiederholt mit Salzsäure eingedampft. Sie gibt beim Erkalten und Stehen über Kalk und Schwefelsäure hellgelbe Nadeln, bestehend aus Chlorwasserstoffgoldchlorid von der Zusammensetzung:

$$AuCl_3 . HCl,$$

---

[1]) A. Lainer. Das Ammoniumgoldrhodanür für Tonungszwecke etc. (Phot. Corr. 1896.)

[2]) Belitski: Eders Jahrbuch 1898, S. 122.

[3]) A. Lainer: Anleitung zur Verarbeitung phot. Rückstände, sowie zur Erzeugung und Prüfung photographischer Gold-, Silber- und Platinsalze S. 71.

Digitized by Google

welche nach Weber[1]) mit $3H_2Cl$, nach Thomsen[2]) mit $4H_2Cl$ krystallisieren. Dieses Salz ist sehr hygroskopisch und im Wasser und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Salz nicht allein Salzsäure, sondern auch Chlor, so dass nebst Goldchlorid auch Goldchlorür zurückbleibt. Letzteres zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Gold und freies Chlor; durch Wasser aber bildet es beim Kochen Gold und lösliches Chlorid. Das Chlorwasserstoffgoldchlorid mit 3 Molecülen Krystallwasser enthält in chemisch reinem Zustande 49·94% Gold.

Kaliumgoldchlorid $AuCl_3 . KCl + 2H_2O$ bildet sich beim Verdunsten der wässrigen oder schwach sauren Goldchloridlösung mit Chlorkalium, und zwar kommen auf je 4·75 *g* gelöstes Gold je 1·8 *g* Chlorkalium.[3]) Es bildet große, hellgelbe Tafeln mit 47·52% Gold, welche aber schnell zu einem schwefelgelben Pulver verwittern. Die Analyse einer Handelssorte[4]) ergab nur einen Goldgehalt von 44·17%.

Natriumgoldchlorid $AuCl_3 NaCl + 2H_2O$ wird erhalten, wenn man die wässrige, schwach saure Goldchloridlösung mit Natriumchlorid versetzt, und zwar nimmt man auf je 5 *g* Gold 1·5 bis 1·7 *g* Kochsalz. Im reinen Zustande enthält dieses Salz 49·43% Gold. Es bildet orangegelbe, ziemlich luftbeständige Krystalle. Man löst z. B. 6 Th. Gold im Königswasser (18 Th. Salzwasser und 6 Th. Salpetersäure) auf, verdampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme (Wasserbad) zur Trockenheit, setzt 1·8 Th. Kochsalz hinzu, löst in etwas Wasser auf und verdampft bei gelinder Wärme bis zur Krystallbildung.

Da die genannten Salze häufig aus salzsauren Lösungen krystallisiert werden, so enthalten sie zumeist freie Salzsäure.

Es ist bekannt, dass die Reaction der **Goldbäder,** sowohl in Bezug auf den Ton der Bilder, als auch bezüglich der Haltbarkeit, sehr in Betracht kommt; wenn nun in einem Goldbadrecept neben dem Goldsalze z. B. ein bestimmtes Quantum geschmolzenes, essigsaures Natrium in Anwendung kommt, so ist bei ungleichem Säuregehalt der angewendeten Goldsalze die Möglichkeit vorhanden, ein neutrales oder selbst saures Goldbad zu erhalten; diese Goldbäder wirken in mehrfacher Richtung verschieden.

Hält man sich außerdem vor Augen, dass außer dem Goldbade auch das Albuminpapier, das Silberbad, die Dichte der Negative und Copierzeit die Färbung der Bilder beeinflussen, so resultiert, dass der Tonungsprocess von mancherlei Zufälligkeiten abhängig ist. Von allen Fehlerquellen, die bei der Tonung in Betracht kommen, ist jene bezüglich der Goldsalze am leichtesten zu vermeiden, indem man ein chemisch reines Doppelsalz verwendet.

Ein Übelstand bei der Erzeugung der genannten Salze besteht, wie schon erwähnt darin, dass sie meist aus sauren Lösungen krystallisiert werden, daher saure Mutterlauge enthalten, welche nur schwer entfernt werden kann; ein Erwärmen der Krystalle behufs Entfernung der Salzsäure bleibt ausgeschlossen, weil dabei die Krystalle ihre Zusammensetzung unter Abgabe des Krystallwassers ändern würden. Man nimmt den stechenden, sauren Geruch der an den

---

[1]) Pogg. Anm. 131, S. 445.
[2]) J. pr. Chemie [2] 13, S. 337.
[3]) oder auf 10 *g* Gold 3·789 *g* KCl.
[4]) A. Lainer: Dinglers polyt. Journal, 1889.

Digitized by Google

Goldsalzen anhaftenden Salzsäure schon beim Öffnen der Fläschchen wahr. Das Umkrystallisieren der Salze ist umständlich.

Ein Ausweg, aus den sauren Goldsalzen **neutrale Goldvorrathslösungen,** welche man meist im Verhältnisse 1 : 100 herstellt, zu erhalten, besteht darin, dass man durch Zusatz von Kreide die freie Salzsäure zu binden sucht, wodurch in der Lösung Calciumchlorid gebildet wird.

Am besten ist es, nur chemisch reine Salze zu verwenden. Ich empfehle diesbezüglich das krystallisierte, wasserfreie Goldchloridkalium mit einem constanten Goldgehalte von 52.03%.[1])

Bei dem Studium und der Darstellung verschiedener Goldsalze entdeckte Verfasser das wasserfreie Goldchloridkalium. Es lässt sich auf einfachem Wege säurefrei erhalten, verwittert nicht und ist nicht hygroskopisch, und dürfte daher sowohl in der photographischen Praxis, als auch allgemein dort, wo in der Technik Goldsalze Verwendung finden, gerne angewendet werden.

Kaliumgoldchlorid nach Lainer $AuCl_3KCl$. 100 Gewichtstheile Gold werden in einem Kolben mittelst Königswasser aufgelöst. Nach der Auflösung des Goldes wird der erhaltenen Lösung von Goldchlorid wiederholt Salzsäure zugesetzt. Der Goldchloridlösung wird nun reines Kaliumchlorid zugesetzt. Kaliumchlorid (38 Gewichtstheile) löst man unter Anwendung von Wärme in möglichst wenig Wasser auf und mischt nun die Kaliumchloridlösung mit der Goldchloridlösung. Die erhaltene Mischung wird vorsichtig durch Abdampfen concentriert, dann unter einem Glassturze über gebranntem Kalk und Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Von den erhaltenen Krystallen wird die Mutterlauge abgegossen und letztere abermals concentriert.

Die Krystalle lässt man über gebranntem Kalk und Schwefelsäure, trocknen, und schließlich werden sie bis zur Gewichtsconstanz bei 100—110° C. erwärmt. Die Krystalle verlieren hierbei den letzten Rest anhängender Salzsäure, ohne eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung zu erfahren; auch die Krystallform bleibt vollkommen intact.

Das Salz bildet gelbe, sechsseitige, monoklinische Nadeln, welche im Wasser sehr leicht löslich sind. Die Lösung dieses säurefreien Salzes färbt blaues Lackmuspapier roth. Das reine Salz besitzt keinen stechenden Geruch nach Salzsäure.

Dieses Goldchloridkalium wurde wiederholt dargestellt und analysiert. In Folgendem will ich das Ergebnis einer dieser Analysen anführen.

	berechnet	gefunden
Gold Au	52.03%	51·99%
Chlor Cl_3	28.21%	—
Kaliumchlorid KCl	19.76%	19.96%
	100·00%	

Die gefundenen Zahlen geben eine sehr entsprechende Übereinstimmung mit den berechneten, und es ergibt sich demnach für das neue Salz die Formel $AuCl_3KCl$.

Bei dem hohen Goldgehalte dieses Salzes braucht man für ein bestimmtes Goldbadrecept weniger Cubikcentimeter der Goldlösung

[1]) A. Lainer: Sitzungsberichte der Kais. Akad. Bd. XCIX. Abth. IIb. 1890.

Digitized by Google

1:100 zu nehmen, als von den anderen gebräuchlichen Goldsalzlösungen.

Wenn der Goldbedarf per Bogen Albuminpapier mit 0.0162 *g* Gold angenommen werden kann, so wären von der Vorrathslösung 1:100 behufs Verstärkung des Goldbades für je 1 Bogen getonten Albuminpapieres von dem neuen Goldchloridkalium 3 cm^3 zu nehmen, während von dem bekannten käuflichen Goldchloridkalium 4 cm^3 und von goldchloridnatriumhaltigem Goldsalze erst 8—10 cm^3 der obigen Verstärkung entsprechen würden.

Die Vorzüge dieses goldreichen Salzes gegenüber den bisher gebräuchlichen bestehen darin, dass es

1. leicht chemisch rein und somit auch säurefrei herstellbar ist,
2. dass es schöne Krystalle gibt, welche
3. keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen,
4. keine Verwitterung erleiden,
5. infolge der stets gleichen Zusammensetzung Goldbäder mit jedesmal gleichem Goldgehalte hergestellt werden können.

Zur Herstellung von Goldlösungen für Goldbäder kann man Goldchloridkaliumlösungen nach folgendem Vorgange herstellen:

Das abgewogene Gold (z. B. 10 *g*) wird in einem Kolben in Königswasser, bestehend aus einem Gemenge von je

30 cm^3 Salzsäure (25%),
10 cm^3 Salpetersäure (ca. 1·185 spec. Gew.)

aufgelöst. Der Zusatz von Königswasser geschieht ganz allmählich und immer erst dann, wenn die vorher zugesetzte Partie auch beim Erwärmen keine gefärbten Dämpfe mehr abgibt. Das Auflösen geschieht unter einem Schornstein, oder indem man die Dämpfe ins Freie ableitet oder auch mittelst einer Lauge bindet. Die entweichenden Dämpfe sind außerordentlich gesundheitsschädlich. Nachdem die Auflösung beendet ist, concentriert man die Lösung in einem Porzellanschälchen unter zweimaligem Zusatz von etwas Salzsäure. Hierauf setzt man eine wässrige Kochsalzlösung zu. Auf je 4·9 *g* gelöstes Gold gibt man in diesem Falle 1·5 *g* Kochsalz.

Die Lösung wird nun am Wasserbade unter Umrühren und wiederholtem Wasserzusatz so lange erwärmt und schließlich zur Trockne abgedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure wahrnehmbar ist, also bis befeuchtetes, blaues Lackmuspapier durch die entweichenden Dämpfe nicht mehr geröthet wird. Dieses Salz wird nun in destilliertem Wasser derart aufgelöst, dass für je 1 *g* gelöstes Gold 200 cm^3 Wasser verwendet werden. Man erhält auf diese Weise eine Goldsalzlösung, welche einer Goldchloridkaliumlösung 1:100 entspricht.

Verwendet man zum Lösen nicht das durch Reduction erhaltene Goldpulver oder granuliertes Feingold, sondern Münzen, so ist deren wirklicher Goldgehalt in Rechnung zu bringen.

Bei der Verwendung von kupferhaltigen Münzen bleibt das Kupfer als Kupferchlorid neben der Goldverbindung zugegen. Wenn es in geringer Menge vorhanden ist, soll es nach Jopp beim Tonen nicht nur unschädlich wirken, sondern den Bildern sogar einen satteren Ton verleihen. Eine größere Menge von Kupferchlorid würde sich jedenfalls durch starkes Zurückgehen der Bilder beim Tonen bemerkbar machen, da es als Abschwächungsmittel wirkt. Aus kupferreichen Goldlösungen wäre das Gold mittelst Eisenvitriol zu fällen und erst das gewaschene, gefällte Gold in weitere Verwendung zu ziehen.

Man könnte auch für photographische Zwecke die saure Goldlösung, welche durch wiederholtes Erhitzen mit Salzsäure frei von Salpetersäure gemacht wurde, soweit abdampfen, bis die freie Säure zum größten Theile entwichen ist und dann einfach mit dem berechneten Wasser verdünnen. Man bringt

Digitized by Google

z. B. die Lösung eines österreichischen Ducaten auf 800 cm^3. Diese noch saure Goldlösung schüttelt man mit soviel Kreidepulver, dass der Säureüberschuss nahezu, aber nicht vollständig abgestumpft ist und filtriert. In dieser schwach sauren Lösung hält sich das Chlorgold sehr gut.

Goldtribromid $AuBr_3$ entsteht bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Blattgold. Es ist nicht zerfließlich; löst sich langsam im Wasser, die conc. Lösungen erscheinen fast schwarz. Durch SO_2 wird die Lösung entfärbt, indem sich **Goldbromür** AuBr bildet, dann scheidet sich Gold ab. Mit überschüssigem Bromwasserstoff gibt das Goldbromid eine Doppelverbindung **Bromwasserstoff-Goldbromid** $AuBr_3 HBr + 5 H_2O$; es bildet dunkelzinnoberrothe, luftbeständige Krystalle; davon leiten sich Doppelsalze ab z. B. Kaliumgoldbromid $AuBr_3$ KBr etc. — **Golddibromid** $AuBr_2$ entsteht durch die Einwirkung von Brom auf pulverförmiges Gold und bildet eine fast schwarze, nicht zerfließliche Masse.

Goldjodür AuJ bildet sich beim Fällen von Goldchloridlösung mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium etc. als citronengelber Niederschlag, welcher mit Jod vermischt ist. Es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam; rascher beim Erwärmen; auch organische Stoffe bewirken Reduction.

Goldjodid AuJ_3 bildet sich, wenn eine neutrale Goldchloridlösung zu überschüssigem Jodkalium gefügt wird, als dunkelgrüner Niederschlag, der sich beim Schütteln löst, indem Goldjodidjodkalium gebildet wird. Letzteres bildet stark glänzende, schwarze Krystalle.

Analyse der Goldsalze. Eine sehr empfindliche Reaction auf das Vorhandensein von Gold besteht in dem Zusatze von Eisenvitriol. Eine Lösung, welche 1 Th. Gold in 640.000 Th. Flüssigkeit enthält, erscheint bei Eisenvitriolzusatz noch merklich violett.

In sehr verdünnten Lösungen kann das Gold auch nach folgendem Verfahren nachgewiesen werden, welches auf der Thatsache beruht, dass große Mengen kochenden Wassers aus einer Lösung von Chlorzinn das Zinnhydrat als gelblichweiße, gelatinöse Masse fällen. Enthält das Wasser eine Spur Chlorgold, so ist der Niederschlag roth gefärbt. Eine Lösung von 1 Th. Gold in 1,000.000 Th. Wasser in dieser Weise behandelt gibt fast augenblicklich einen hellrosenrothen Niederschlag. Werden 0·000031 *g* Chlorgold in 3·11 *l* Wasser aufgelöst, (die Lösung enthält 1 Th. Gold auf 100 Millionen Th. Wasser) zum Kochen gebracht und plötzlich in ein großes Becherglas, enthaltend 10 cm^3 einer mit HCl angesäuerten, gesättigten $SnCl_2$-Lösung gegossen, so entsteht ein bläulichrother Niederschlag.

Schwefelwasserstoff schlägt in der Kälte aus einer neutralen oder sauren Goldlösung alles Gold als Goldsulfürsulfid (Au_2S_2) nieder. Die Fällung ist bei 30.000facher Verdünnung noch wahrnehmbar.

Durch Schwefelammonium wird braunschwarzes Schwefelgold gefällt, welches in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem jedoch löslich ist, leichter noch in Schwefelkalium und Schwefelnatrium.[1])

Eine einfache Probe, um ein dem Goldsalze überschüssig zugesetztes Chlorkalium oder Chlornatrium zu erkennen, besteht darin, dass man das Salz im Alkohol auflöst. Das reine Doppelsalz löst sich vollkommen, während das überschüssige Alkalisalz ungelöst bleibt. Bei dem sogenannten „Goldsalz" des Handels wird man einen bedeutenden Rückstand erhalten, da dieses billige Präparat nur 17—22% Gold enthält. Es sollte von Photographen gar nicht ge-

[1]) Die meisten unedlen Metalle, sowie Quecksilber, Silber, Platin, Palladium fällen das Gold theils als Pulver, theils als vergoldenden Überzug,

Digitized by Google

kauft werden, da dieses Präparat in Wirklichkeit theuerer zu stehen kommt als das chemisch reine Salz.

Zur quantitativen Bestimmung des Goldes in Verbindungen, welche keine fixen Bestandtheile enthalten, werden dieselben geglüht, wobei nur metallisches Gold zurückbleibt. Aus Verbindungen mit fixen Bestandtheilen (Kali- und Natrondoppelsalze) wird das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure (vorausgesetzt ist stets eine salpetersäurefreie Lösung) als Metall ausgefällt. Sehr bequem und genau ist die vom Verfasser empfohlene Bestimmung mit salzsaurem Hydroxylamin mit oder ohne Ätznatron.

Verfasser zieht die quantitative Fällung des Goldes mit salzsaurem Hydroxylamin infolge der bequemen und raschen Durchführung der Fällungsmethoden jener mit Eisensulfat oder Oxalsäure vor, besonders dann, wenn es sich um Trennung von den bei Goldsalzen vorhandenen Alkalichloriden handelt.

Versetzt man eine Goldchloridlösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali, so wird beim Erwärmen in wenigen Minuten die Fällung beendet sein. 15 cm^3 einer Goldchloridlösung mit dem Goldgehalte von 0·1257 g ergaben nach dem Glühen 0·1277 g Gold.

Das Gold kann aus erwärmten, neutralen oder selbst schwach salzsauren Lösungen seiner Salze auch ohne Zusatz von Ätzkali mittelst salzsauren Hydroxylamins quantitativ gefällt werden. Diese Fällungsmethode ist behufs Trennung des Goldes von den Alkalichloriden sehr zu empfehlen. Die Lösung entfärbt sich zuerst, sodann scheiden sich je nach der Concentration der Lösungen entweder feine, glänzende Goldflimmerchen ab, die sich mit dem Glasstabe zusammenballen lassen, oder das Gold scheidet sich als braunes Pulver ab.

Bekannt ist, dass das Gold aus goldhaltigen Fixierbädern mittelst Eisenvitriol oder Oxalsäure nicht gefällt werden kann; mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali gelingt die Fällung vollständig.

Cyankaliumhaltige Goldchloridlösungen waren mit Hydroxylamin nicht fällbar, während Rhodangoldbäder eine Fällung ergaben; letztere werden in der phot. Praxis am besten mit Zinkstaub gefällt.

Photographische Gold-Tonbäder.

Die photographischen Gold-Tonbäder haben einen doppelten Zweck: 1. Den unschönen Farbenton, welchen fixierte Copien zeigen, durch einen gefälligeren zu ersetzen und 2. das allmählich verblassende, zarte Silberbild zum Theil durch eine widerstandsfähigere Goldschichte zu ersetzen.

Beim Auscopierprocesse ist das Bild nach dem Fixieren aus außerordentlich zartem Silberpulver zusammengesetzt, welches den Einflüssen der Atmosphäre bald unterliegt, während bei den Entwicklungsverfahren das Silber in bedeutend dichterer Form ausgeschieden wird und unverändert bleibt; es werden daher Negative, sowie Bromsilberdrucke nur getont, wenn eine Farbenänderung gewünscht wird.

Die tonende Wirkung einer bloßen Auflösung von Chlorgold auf das photographische Bild lässt sich folgenderweise erklären: Das vorher mit Gold verbundene Chlor geht zu dem reducierten

Digitized by Google

Silber, bleicht die helleren Schattierungen, indem es dieselben in weißes Chlorsilber verwandelt, und gibt den Schatten durch die Erzeugung von Silbersubchlorid einen tief violetten Ton; gleichzeitig wird metallisches Gold abgesetzt, aber seine Wirkung ist in dieser Stufe des Verfahrens noch nicht recht sichtbar, weil eine tief violette Farbe von fast gleicher Intensität auch durch Anwendung von Chlorwasser statt Chlorgold erzielt wird. Nachdem das getonte Bild in ein Fixierbad von unterschwefligsaurem Natrium getaucht wird, zerstört dasselbe die violette Farbe, welche von dem Silbersubchlorid abhängt, indem letzteres durch das Fixierbad zersetzt wird. $Ag_2Cl = AgCl + Ag$. Ein anderer Theil der Farbe wird der Einwirkung des Fixierbades widerstehen, und dies ist metallisches Gold.

Während des Tonens mit Chlorgoldlösungen zeigt das Bild ein allmähliches Abnehmen an Intensität, was besonders bei Gegenwart freier Salzsäure bemerkbar wird. Daher die neutralen und alkalischen Goldbäder eingeführt wurden.

Der Zusatz von kohlensaurem Natrium zu der Lösung von käuflichen Goldsalzen bewirkt vorerst die Neutralisation der freien Salzsäure:

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + CO_2.$$

Es entsteht Natriumchlorid, hierauf wirkt das überschüssige Alkalisalz auf das Goldchlorid; bei einem zu großen Überschusse des Alkali bilden sich Verbindungen, die nicht mehr Gold abzugeben vermögen; ähnlich wirkt langes Stehen der mit Alkali versetzten Goldchloridlösungen. Die Farbe des reducierten Goldes ändert sich je nach der Reaction des Goldbades und gewisser Zusätze.

Saure Goldbäder aus käuflichem Goldchlorid ($AuCl_3HCl$) mit oder ohne Zusatz von Salzsäure greifen das Bild stark an, schwächen es und geben rothe Farbentöne und veranlassen auf manchen Papieren Blasenbildung beim Auswaschen nach dem Fixieren.

Zusatz von schwächeren Säuren, z. B. Essigsäure, Borsäure, Phosphorsäure zu neutralen Goldbädern macht gleichfalls den Ton röther, greift aber das Bild weniger an; sie halten die Tonung weniger stark zurück.

In der Praxis verwendet man Salze genannter Säuren als Zusatz zu den salzsauren Goldbädern; die Salzsäure verbindet sich sofort mit der Base des zugesetzten Salzes, und die schwächere Säure wird in Freiheit gesetzt.

Die sauren Goldlösungen halten sich unverändert, neutrale reducieren sich allmählich, schneller im Lichte, bei alkalischen Goldlösungen geht die Reduction rascher vor sich. Alkalische Goldbäder wirken daher am energischesten und raschesten, neutrale wirken schwächer und langsamer, saure am schwächsten und langsamsten und verlangen daher auch den relativ größten Goldgehalt.

Die sauren Goldbäder sind sehr haltbar; am meisten unter den sauren Goldbädern ist das braune, bis purpurviolette und bläuliche Töne liefernde essigsaure Natrongoldbad in Verwendung; per Bogen Bildfläche nimmt man 6 cm^3 $AuCl_3$ (1 : 100), 2 g essigsaures Natrium gelöst in 200 cm^3 H_2O; dieses Bad ist nach 24 Stunden verwendbar. Das geschmolzene, essigsaure Natrium reagiert alkalisch und gibt neutrale Goldbäder. Saure Goldbäder färben etwas nach, d. h. die Bilder erscheinen nach der Fertigstellung blauer als im Goldbad.

Neutrale Goldbäder geben schöne, violette Töne, sie sind ziemlich constant und können bei entsprechender Verstärkung öfter benützt werden.

Digitized by Google

Hieher gehören neutrale Auflösungen von Goldchloridnatrium, sowie mit Kreide oder $BaCO_3$, $MgCO_3$ neutralisierte Goldlösungen (6 cm^3 $AuCl_3$ 1 : 100, 6 cm^3 Na_2CO_3 1 : 100, 200 cm^3 H_2O). Mittelst kohlensauren Alkalien oder Kalkwasser erhält man leicht alkalische Goldbäder, da eine genaue Neutralisation praktisch schwer zu erreichen ist. Das Chlorkalktonbad wirkt wegen des Ätzkalkgehaltes alkalisch, zersetzt sich jedoch weniger rasch als andere alkalische Bäder infolge seines Gehaltes an freiem Chlor.

Zu den neutralen Goldbädern gehören ferner jene, deren Salzsäure durch die Base der essigsauren, wolframsauren oder citronensauren Salze gebunden und die freigewordene, schwächere Säure andererseits durch kohlensaure Salze neutralisiert wurde.

Alkalische Goldbäder färben die Bilder mehr bläulich-violett als die neutralen.

Alkalische Goldbäder erhält man durch Zusatz von Alkalien; ähnlich wirken auch borsaure oder phosphorsaure Natriumsalze (6 cm^3 $AuCl_3$ 1 : 100, $1^1/_2$ g Borax oder phosphorsaures Natrium gelöst in 200 cm^3 H_2O). Für haltbar gesilberte Albuminpapiere eignen sich nur alkalische Goldbäder, da saure oder neutrale Bäder zu langsam tonen und unschöne Töne geben.

Die Haltbarkeit dauert oft nur 1—2 Stunden, indem sich Goldoxydulalkali bildet, z. B. $NaAuO$ oder $KAuO$. Alle durch Alkalien neutralisierten Bäder erleiden diese Änderung.

Ist kein Alkali im Überschusse vorhanden, so behalten sie die tonende Kraft viel länger, indem das gebildete Goldoxydulsalz durch Silber reducierbar bleibt, nur die Schnelligkeit des Tonens wird geringer; beim Überschuss des Alkalis ist aber das Goldoxydulnatrium $NaAuO$ so beständig, dass es durch Silber nicht reduciert wird.

Bei frischen Bädern schlägt sich an Stelle von 3 Atomen Silber nur 1 Atom Gold nieder; es wird das Bild bedeutend abgeschwächt:

$$AuCl_3 + 3\,Ag = 3\,AgCl + Au.$$

Bei entfärbten Goldbädern tritt 1 Atom Gold an Stelle von 1 oder 2 Atomen Silber; es wird hier angenommen, dass das Goldchlorid in eine lösliche Aurochloriddoppelverbindung übergangen ist; z. B. $AuCl \,.\, NaCl$; die Abschwächung des Bildes durch das Goldbad ist eine geringere:

$$AuCl + Ag = AgCl + Au \text{ oder } AuCl + Ag_2 = Ag_2Cl + Au.$$

Es ist in diesen Fällen der Goldniederschlag reichlicher; die Bilder erhalten mehr Kraft.

Goldchlorid bildet nach Davanne und Girad mit dem Alkali unterchlorigsaure Salze und Goldchlorür:

$$AuAl_3 + 2\,NaOH = AuCl + 2\,HCl + 2\,NaOCl.$$

Diese Umwandlung geht jedoch langsam vor sich; die Goldlösungen werden vollkommen farblos und tonen schließlich nicht mehr. Durch Zusatz von HCl werden sie wieder gelb; es bildet sich $AuCl_3$.

$$AuCl + NaOCl + 2\,HCl = AuCl_3 + H_2O + NaCl.$$

Demnach könnten alte Tonbäder wieder wirksam gemacht werden. Das Goldchlorür bildet ein im Wasser unlösliches Pulver, scheint aber ähnlich dem Goldchlorid mit Chlormetallen lösliche Doppelsalze zu bilden. Nach Meillet existiert das $NaCl \,.\, AuCl$ als ein lösliches, krystallisierbares Salz.

Die wissenschaftliche Erklärung des Tonungsprocesses ist bisher noch wenig befriedigend, da man weder die Natur der vorhandenen Auroverbindung des Goldbades mit Gewissheit zu erklären vermag, noch über die Natur des Bildes, über dessen chemische Zusammensetzung genügend unterrichtet ist. Das Bild ist jedenfalls

Digitized by Google

nicht stets gleichartig zusammengesetzt; es wird häufig angenommen, dass es zum größten Theile aus Silberchlorür besteht; bei der Erklärung der Tonungsprocesse wird dagegen vielfach nur auf das Vorhandensein freien Silbers Rücksicht genommen, dessen Existenz bei manchen Copierpapieren nachweisbar ist, bei anderen nicht. Andererseits tonen aber ausfixierte und somit silberhaltige Copien in obigen Tonbädern überhaupt nicht. Ob aber Silberchlorür eine Goldtonung nach der Gleichung: $Ag_2Cl + AuCl = 2\,AgCl + Au$ innerhalb der praktisch gebräuchlichen Tonungszeit eingeht, erscheint ebenfalls zweifelhaft.

Beim Gebrauche der Rhodanbäder für Celloidinpapiere etc. findet eine Zersetzung des Bildes statt, wie aus der Farbenveränderung desselben hervorgeht: das Silberchlorür Ag_2Cl zerfällt, wie allgemein angenommen wird, in Chlorsilber und Silber und letzteres wird nun durch das Gold des Goldrhodanürs substituiert. Damit erklärt es sich, dass Rhodanbäder sowohl vor Anwendung des gewöhnlichen Fixierbades, als auch nach demselben tonend wirken.

Recepte von Rhodangoldbädern für Celloidinpapiere: 1. 750 cm^3 H_2O, 5 g essigs. Natrium, 8 g Borax, 5 g Rhodanammonium. 150 cm^3 dieser Lösung mischt man mit 12 cm^3 Goldchloridlösung 1 : 100.

2. *a*) 100 Wasser, 20 doppeltgeschm. essigs. Natrium, *b*) 250 Wasser, 5 Rhodanammonium. Man mischt 170 *a*), 40 *b*), 10 Goldchlorid 1 : 100.

3. 1000 H_2O, 6 Alaun, 6 Citronensäure, 24 Rhodanammonium. (100 Tonbad mit 5 cm^3 Goldchlorid 1 : 100.)

Nachdem Rhodansalze die Gelatine angreifen, so bewirken die Rhodanbäder leicht Fehlererscheinungen, die aber durch Zusatz von Alaun zum Tonbade leicht behoben werden; ein zu großer Gehalt an Rhodansalzen wirkt auch insoferne schädlich, als die zartesten Partien des Bildes angegriffen werden.

4. Blautonbad für Celloidinpapiere. Ein sehr interessantes Rhodangoldbad wurde von F. Hrdličzka empfohlen. Dasselbe gibt schöne, rein tiefblaue Copien von großer Haltbarkeit. Verschiedenartig ist dessen Anwendung gegenüber den vorhergehenden Recepten. Das Bild muss nämlich nach kurzem Waschen vorerst fixiert und dann erst getont werden. Nach meinen Versuchen eignet sich folgendes Fixierbad: 1000 cm^3 Wasser, 80 g Fixiernatron, 50 cm^3 Natriumsulfitlösung (1 : 5). Die Bilder müssen in diesem Bade in Bewegung erhalten werden; nach dem Fixieren werden die Copien kurze Zeit gewaschen und einzeln in folgendem Tonbad gefärbt: 100 cm^3 Wasser, 5 g Rhodanammonium, 5 cm^3 Goldchloridkalium 1 : 100. Innerhalb 5 Minuten muss die Tonung beendet sein, anderenfalls ist dem Bade wieder Goldlösung nebst Rhodanammonium zuzusetzen. (Ein Bleizusatz zum Tonbade ist nicht zu empfehlen.)

Fixiertonbäder. Ein Fixiertonbad in seiner einfachsten Form besteht in der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium im Wasser unter Zusatz eines Goldsalzes. Die Bilder kommen aus dem Copierrahmen in dieses Bad, welches sofort fixierend wirkt und allmählich eine Färbung des nun rothgelben Bildes in ein rein violettes bewirkt; die ersten Bilder tonen sehr langsam, das Bild geht stark zurück, aber die Copien erreichen eine ziemliche Haltbarkeit. Bei wiederholtem Gebrauche tont das Bad bedeutend rascher, die Bilder gehen weniger stark zurück, aber diese Tonung erweist sich

Digitized by Google

als weniger echt, die Bilder verblassen. Diese Eigenschaften des gebrauchten Bades sind auf die Substanzen zurückzuführen, welche aus den Copien in das Fixiertonbad gelangten. Es sind dies Silbersalze und Säuren etc., welche das Bad chemisch verändern und so eine Schwefelsilbertonung herbeiführen. Schwefelsilber in compacter Form ist sehr beständig, nicht aber in der zarten Schichte, wie sie auf der Copie entsteht; vielleicht besteht sie zum Theil aus einem Silbersubsulfid.

Obwohl schon vor fast 40 Jahren bekannt war, dass Bilder in solchen Fixierbädern keine haltbare Tonung geben, hat man doch zu Beginn der fabriksmäßigen Herstellung der Celloidinpapiere solche Fixiertonbäder wieder empfohlen. Diese Bäder wurden mit Säuren und Silbersalzen, später auch mit Bleisalzen versetzt, um das Tonen zu beschleunigen und das Zurückgehen der Bilder zu vermindern. Unter Zusammenwirken günstiger Umstände (Verwendung eines gut abgelagerten Fixiertonbades, welches noch nicht in Verwendung stand, Zusatz der Goldlösung vor der Tonung und Auswaschen der Copien vor der Tonung), kann mit den gemischten Fixiertonbädern ein haltbarer Ton erreicht werden; aber der Praktiker verfällt zu leicht in die Versuchung, das Bad zu sehr auszunützen, abgesehen davon, dass der Moment, bei welchem die Schwefeltonung die Goldtonung überwiegt, nicht ermittelt werden kann.

Jene gemischten Fixiertonbäder, welche in wenigen Minuten eine blauviolette Färbung der Copie herbeiführen, sind stets verwerflich; dieser Ton ist nicht haltbar, und schon nach Monaten verblasst der blaue Ton, und ein gelblicher Misston tritt auf; im günstigsten Falle resultiert nach dem Verblassen des blauen ein röthlichbrauner, ziemlich haltbarer Ton.

Der Fachphotograph sollte nur getrennte Ton- und Fixierbäder verwenden. Bei den getrennten Goldbädern finden allgemein Rhodangoldbäder mit und ohne Alaunzusatz Verwendung. Wichtig ist es, die Copien nicht nur vor dem Tonen, sondern auch vor dem Fixieren gut zu waschen, damit nicht nachhinein im Fixierbade eine Schwefeltonung nachfolgt.

Fixiertonbad: 2000 Wasser, 500 Fixiernatron, 55 Rhodanammonium, 15 pulv. Alaun, 15 Citronensäure, 20 essigs. Blei, 20 Bleinitrat; auf je 100 cm^3 des abgestandenen und geklärten Bades kommen vor dem Gebrauche 5 cm^3 Goldchloridlösung 1:100. — Hanneke empfiehlt folgendes Bad: 1000 Wasser, 250 Fixiernatron, 25 Rhodanammonium, 40 Ammoniumchlorid, 20 Bleinitrat, 6 Citronensäure, 60 cm^3 Goldchlorid 1:100. — Valenta empfiehlt folgendes Bad: 1000 Wasser, 10 Bleinitrat, 200 Fixiernatron. Zu je 100 cm^3 des Bades setzt man 5 cm^3 Goldchlorid 1:100 — Gaedicke: 1000 Wasser, 30 Borsäure, 100 Fixiernatron, 15 Bleinitrat, 20 Rhodanammonium, 0·3 Chlorgold. — Colby: 3000 H_2O, 90 kryst. Natriumacetat, 25 Bleinitrat, 15 Borsäure, 500 Fixiernatron, 200 Alkohol; Zusatz von 40 Th. Rhodanammonium gibt blauere Töne; per Liter kommen 50 cm^3 Goldchloridkalium 1:100; die Copien vorher auswässern! —

Digitized by Google

Der schwarze Niederschlag, welcher sich an den Flaschenwänden und am Boden ansammelt, besteht der Hauptsache nach aus Bleisulfid:

$$PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$$

er entsteht, bevor noch Silbersalze in das Bad gelangen. Eine violette Trübung deutet auf abgeschiedenes Gold. — Es sei hier noch bemerkt, dass der Zusatz von Kreide zu dem Fixiertonbade die Schwefeltonung durchaus nicht verhindert.

Für getrennte Goldtonung empfiehlt Colby das Borax-Goldbad (2000 Th. Wasser, 30 Th. Borax, 30 Th. Kochsalz nebst 100 cm^3 Chlorgold 1 : 100; für sehr blaue Töne; — für violettblaue Töne empfiehlt Colby Natriumacetat-Boraxbad. Meist ist bei Celloidinpapieren ein Zusatz von Rhodanammonium zum Tonbade unentbehrlich.

Platintonbad, S. 294.

Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Tonbädern.

Einfache Goldbäder, welche weder Rhodansalze noch Fixiernatron enthalten, werden mit Schwefelsäure neutralisiert, eine schwach saure Reaction schadet nicht; hierauf setzt man eine klare, conc. Eisenvitriollösung zu. Es entsteht eine braune Abscheidung von Gold. — Aus Rhodanbädern und gemischten Fixiertonbädern fällt man das Edelmetall mit Zinkstaub. Aus Fixiertonbädern wird gleichzeitig mit dem Gold auch Silber und Blei gefällt.

Platin.

Platin findet sich in der Natur gediegen hauptsächlich am Ural im Vereine mit den sog. Platinerzen: Pa, Jr, Ru, Rh und Os. Es hat eine weiße Farbe, hohen Glanz, ist geschmeidig, hämmerbar, schweißbar. Bei einem Gehalt an Iridium ist es viel spröder, als reines Platin. Es schmilzt erst in der Flamme des Knallgasgebläses. An der Luft bleibt es unverändert; wird nur vom Königswasser gelöst, von Salpeter und KOH wird es stark angegriffen, auch darf man Platintiegel nicht berußen und dann erhitzen, da Platin Kohle aufnimmt und damit spröde wird.

In Form von Platinschwamm stellt Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar; sie entsteht beim Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Platinmohr ist Platin in feinster Vertheilung; es bildet ein schwarzes, schweres Pulver und entsteht bei der Reduction von Platinverbindungen.

Platin findet Verwendung zu Platinspiegeln, zu elektrotechnischen Zwecken, zu chemischen Geräthen wie Tiegeln, Schalen, Drähten, Blechen, Retorten; in der Photographie werden große Quantitäten Platinsalze zur Erzeugung sehr widerstandsfähiger Copien (Platinotypien etc.) verwendet.

Das Platin bildet ein grauviolettes Platinoxydul PtO und ein schwarzes Platinoxyd PtO_2. Natronlauge fällt aus Kaliumplatinchlorür (1 : 12) beim Kochen schwarzes, pulvriges Platinhydroxydul $Pt(OH)_2$, welches mit Salzsäure, schwefliger Säure, und Bromwasserstoffsäure lösliche Salze gibt.

Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ fällt aus der beim Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge entstehenden Flüssigkeit nach Zusatz von Essigsäure als weißer,

Digitized by Google

leicht gelb bis rostbraun werdender Niederschlag, welcher in Salpetersäure löslich ist, durch Wasser aber wieder gefällt wird.

Platinsulfür PtS bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel; es ist grau bis schwarz.

Platinsulfid PtS_2 entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platinchlorid, es ist mit Platin vermischt; löslich im Schwefelammonium.

Platinchlorür $PtCl_2$ bildet ein braunes bis blaugrünes Pulver, welches in Salzsäure löslich ist und damit Platinchlorwasserstoffsäure $PtCl_2 2HCl$ gibt; letzteres bildet wichtige Salze.

Kaliumplatinchlorür $PtCl_2 2KCl$ bildet rubinrothe Krystalle, welche sich in kaltem Wasser im Verhältnisse 1:6 vollkommen lösen; die Lösung soll neutral reagieren; durch Zusatz von KCl entsteht ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 2KCl$, welches im Wasser nur schwer löslich ist (1 : 108). Pizzighelli und Hübl empfehlen unter den verschiedenen Methoden die Herstellung des Salzes aus Platinchlorid, durch Einleiten von SO_2 und Zusetzen einer berechneten Menge von Chlorkalium. — Carey Lea reduciert Kaliumplatinchlorid mit saurem schwefligsauren Kalium und unterphosphorigsauren Alkalien.[1]) — Gröger empfiehlt das Thomsen'sche Verfahren der Reduction des Chlorides, durch Kupferchlorür, aber unter Zusatz von Zinkoxyd. 8 Th. kryst. Kupferchlorid werden in 100 Th. kaltem Wasser gelöst und mit 1·4 Th. Zinkstaub geschüttelt. Zu dem Niederschlag von Kupferchlorür setzt man 10 *g* fein pulvrisiertes Kaliumplatinchlorid und schüttelt; dann gibt man noch 5 Th. Zinkoxyd hinzu, schüttelt wieder, bis die gelben Körnchen verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und bis zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol gewaschen und im Dunkeln getrocknet. Beim Lösen in der fünffachen Menge kalten Wassers geht Kaliumplatinchlorür in Lösung, und das Kaliumplatinchlorid bleibt gelöst. Die filtrierte Lösung wird concentriert und der Krystallisation überlassen. Aus 10 *g* $PtCl_4 2KCl$ wurden 6—6·5 *g* reines $PtCl_2 2KCl$ erhalten (70—76% der theoretischen Ausbeute, das ist die höchste Ausbeute gegenüber allen anderen Verfahren).

Das Kaliumplatinchlorür findet sowohl in der **Platinotypie**, insbesondere auch bei der Platintonung ausgedehnte Verwendung.[2]) Das durch das Licht aus dem Ferrioxalat reducierte Ferrooxalat scheidet bei Gegenwart überschüssigen Kaliumoxalates Platinmohr ab, welches das positive Bild gibt:

$$6FeC_2O_4 + 3PtCl_2 2KCl = 3Pt + Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 6KCl.$$

[1]) Siehe A. Lainer: Encyklopädie der Phot. Heft 15. 1895.

[2]) Eine kurze Darstellung der Chemie dieses Processes sowie Recepte befinden sich im II. Th. Organische Chemie S. 54—58, 60. — Der Platindruck von Baron Hübl, Encyklopädie der Phot. H. 13.

Digitized by Google

Das Platinverfahren gibt nebst dem Pigmentdruck die haltbarsten Copien.[1])

Das Ammoniumplatinchlorür verhält sich ähnlich dem Kaliumsalz. Das Natriumsalz ist zerfließlich und schwer krystallisierbar. Eisenchlorid setzt sich mit diesen Salzen in conc. Lösungen in Eisenchlorür und Kaliumplatinchlorid um. Langsamer wirkt Ferrioxalat, besonders bei Gegenwart von viel Chlorkalium (Hübl).

Zu kurz copierte Platindrucke können verstärkt werden.

Rapp[2]) (Atelier Ph. v. Schoeller) mischt 50 cm^3 kalt gesättigte, wässrige Gallussäurelösung, 2 cm^3 Silbernitrat 1:10, 50 H_2O, 10—20 Tropfen Eisessig; in diese Mischung legt man den gutgeweichten Platindruck, badet hierauf in schwach essigsaurem Wasser, dann in einer Lösung von 1 g Kaliumplatinchlorür, 15 cm^3 Phosphorsäure und 600 cm^3 Wasser, worin die Silberverstärkung in Platin umgewandelt wird. Man wäscht und trocknet. — Der durch Silber verstärkte Platindruck kann durch ein Urantonbad braunschwarz bis roth gefärbt werden. Dieser Druck wird in einer 25%igen Eisenvitriollösung blaugrün, der blaugrüne Druck wird in Salzsäure lichtblau; der verstärkte Druck wird im Rhodangoldbad stahlgrau, in einem Urantonbad unter Zusatz von citronensaurem Eisenoxydammon grün. In obigem Bade kann man halb fertig copierte Bilder nach dem Fixieren verstärken, wobei die Rückseiten des Papieres rein weiß bleiben. (Phot. Ges. 1899. März). Ph. v. Schoeller.

In neuerer Zeit findet als Ersatz für die theueren und etwas schwerer zu behandelnden Platinpapiere häufig das Matt-Celloidinpapier[3]) mit Platintonung ausgedehnte Verwendung:

$$Ag_2 + PtCl_2 = Pt + 2AgCl.$$

Verfasser kann hiefür folgenden Arbeitsgang empfehlen:

1. Die kräftig copierten Bilder werden einzeln in eine Tasse mit Wasser gebracht und 10, höchstens 15 Minuten lang unter zweimaligem Wasserwechsel ausgewässert.

Es ist zu beachten, dass die Bilder nicht aneinander kleben und sich nicht gegenseitig abscheuern.

Ein zu langes Auswässern, Behandlung mit heißem Wasser, Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure zum Waschwasser verhindert eine direct nachfolgende Platintonung vollständig; unterlässt man dagegen das Auswässern der Copien, so geht die Tonung direct im Platintonbade ohne vorhergehende Goldtonung gut vor sich, und man erhält nach dem Fixieren brauchbare, sepiabraune Töne, die im Klärungsbade (Nr. 5) in schwarze Töne übergeführt werden können; ein Übelstand ist jedoch die rasch eintretende Trübung des Platinbades.

2. Die ausgewässerten Copien werden im Goldbade einige Secunden lang getont, bis der rothe Ton in einen braunen übergegangen ist.

---

[1]) A. Lainers Studien über den Platindruck publ. in d. Phot. Corresp.: Mittheilungen über die Selbstpräparation von Platinpapieren mit heißer Entwicklung 1893. — Präparation von Platinpapieren mit heißer Entwicklung für Sepiatöne 1893. — Über den Einfluss der Temperatur und Verdünnung des Entwicklers auf den Farbenton der Platinotypie 1893. — Notizen über den Platinprocess mit heißer Entwicklung 1894. — Präparation für kalte Entwicklung und die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel 1894. — Herstellung der Ferrioxalatlösung für Platinotypie 1894.

[2]) „Wiener Phot. Blätter" 1897.

[3]) A. Lainer: Eine combinierte Goldplatintonung für Matt-Celloidinpapiere.

Digitized by Google

Vorrathslösungen:

A. 10 *g* essigsaures Natron kryst., 10 *g* Borax, 1000 *cm*³ Wasser.

B. 1 *g* braunes Goldchlorid, 100 *cm*³ Wasser.

Vor dem Gebrauche mische man 100 *cm*³ Lösung A und 2 *cm*³ Lösung B. Nach der Goldtonung werden die Copien ins Wasser gelegt.

Wie aus Punkt 1 ersichtlich ist, ist diese Goldtonung nicht unbedingt erforderlich, doch ist sie nicht ohne Einfluss auf die Klarheit des Endtones und soll nie wegbleiben, wenn die grauschwarzen Töne gewünscht werden, da im Klärungsbade ein rascheres und vollständigeres Zurückgehen der bräunlichen Farbentöne stattfindet. Sind wärmere bräunliche oder bräunlichschwarze Töne erwünscht, so kann die Copie nach kurzem Abspülen mit Wasser direct in das Platintonbad gebracht werden.

3. Die Copien werden einzeln in das Platintonbad gebracht und bis zum Eintreten des dunkelvioletten bis blauschwarzen Tones getont.

Das Platintonbad kann, wie folgt, angesetzt werden: 100 *cm*³ Wasser, 2·5 *cm*³ Phosphorsäure und 2 *cm*³ Kaliumplatinchlorür 1 : 10.

Das Bad färbt in frischem, gutem Zustande sofort; geht der braune Farbenton der Copien nicht rasch in Violett über, so ist das Bad durch ein neues zu ersetzen und die Tasse vorher sehr gründlich zu reinigen. Ein Zusatz frischen Platinbades zu einem, etwa durch Spuren von Fixiernatron verdorbenen Platintonbade, ist zwecklos. In einem solchen Platinbade gehen die Farbentöne über ein Rothviolett nicht hinaus; im nachfolgenden Fixierbade werden solche Copien rothbraun und im Kaliumbade blau bis blauviolett. Im frischen Platintonbad geht der Ton rasch in Dunkelviolett und Blauschwarz über; Copien von dünnen Negativen werden schließlich grau, während Copien von sehr kräftigen Negativen eine intensive Schwärzung annehmen. Bei kurzer Platintonung ergeben sich im nachfolgenden Fixierbade wärmere Töne als bei längerer Tonung. Es ist kaum möglich, bei Copien von verschieden dichten Negativen die Tonung so zu leiten, dass schließlich im Fixierbade gleiche Töne resultieren. Diesbezüglich wirkt das nachfolgende Klärungsbad ausgleichend und hat in dieser Richtung einen nicht zu unterschätzenden Wert, wovon sich jeder Praktiker bald überzeugen wird.

4. Nach der Platintonung werden die Copien kurz gewaschen, um die Phosphorsäure vollkommen zu entfernen, sodann 5 Minuten lang in einem Fixiernatronbade 1 : 10 fixiert. Will man die, infolge vorhandener Spuren von Phosphorsäure eventuell mögliche Schwefeltonung vollkommen ausschließen, so kann man sich des verdünnten, saueren Fixierbades, oder des im December-Hefte der Photographischen Correspondenz (1897) angegebenen Natriumsulfit-haltigen Fixierbades bedienen. Sehr wichtig ist, das Fixierbad stets frisch zu nehmen oder bei großen Mengen von Bildern dasselbe zu erneuern und nicht die ganze Quantität im selben Bade zu fixieren.

Nach dem Fixieren werden die Copien innerhalb 20 Minuten bei vier- bis fünfmaligem Wasserwechsel gewaschen und bei befriedigendem Endton, der zumeist bräunlich sein wird, wenn möglich, sofort aufcachiert.

Soll der Farbenton in ein reines Schwarz oder Grau- bis Blauschwarz übergeführt werden, so genügt bei mehrmaligem Wasserwechsel ein Auswaschen von etwa 5 Minuten. Während bei den Operationen nach Punkt 2 und 3 immer nur kleine Partien von Bildern gleichzeitig in Arbeit genommen werden sollen, kann man in das Klärungsbad eine größere Anzahl von Bildern bringen.

5. Das Klärungsbad ist ein Rhodangoldbad und wird wie folgt hergestellt:

Wasser	1000 *cm*³
Rhodanammonium	100 *g*
Goldchloridkalium 1 : 100	20 *cm*³

Das Klärungsbad ist wiederholt verwendbar, nur muss es durch Filtration klar erhalten bleiben. Es kann auch in concentriertem Zustande hergestellt werden:

Digitized by Google

	Rhodanammonium	100 *g*
gelöst in	Wasser	100 *cm*³
dazu kommen	Goldrhodanürlösung [1])	20 *cm*³

Je 20 *cm*³ dieses concentrierten Klärungsbades werden mit 80 *cm*³ Wasser verdünnt.

Das Klärungsbad bewirkt einen gleichmäßigen Farbenton und bestimmt nach der Dauer der Einwirkung (etwa 5—15 Minuten) die Farbennuance des Endtones.

Valenta[2]) empfiehlt folgendes Platintonbad: 100 Wasser, 5—10 *cm*³ Kaliumplatinchlorür (1 : 100), 5—10 *cm*³ m-Phenylendiaminlösung (1 : 100). Die mit weichem Wasser kurz gewaschenen, kräftigen Copien werden darin getont, dann fixiert; man soll damit ein intensives Schwarz bei sehr reinen Weißen erhalten. Für blauschwarze Töne ist jedoch auch ein Boraxtonbad vorher in Anwendung zu bringen.

Silberbilder können nicht nur in Platin-[3]) (Rhodium-, Ruthenium-), sondern auch in Palladium-,[4]) Iridium-[5]) und Osmiumbilder[6]) übergeführt werden.[7]) Mit Metallchloriden, welche Chlor im Maximum enthalten, wird das Bild ausgefressen und verschwindet, weil das Silber sich in Chlorsilber verwandelt, ohne dass Metall niedergeschlagen wird.

Auch mit Chlorplatin kann man gute Bäder herstellen, wenn man sie mit einem Minimum reducierender Stoffe, wie Tartrate, Hyposulfite, Tannin, unter gleichzeitiger Erwärmung oder Belichtung behandelt.[8])

Platinchlorid $PtCl_4$ bildet eine rothbraune Lösung, wenn man das in kaltem Wasser unlösliche Silbersalz der Platinchlorwasserstoffsäure $PtCl_4\,2\,AgCl$ mit heißem Wasser digeriert. Aus der wässrigen Lösung erhält man Krystalle der Zusammensetzung $PtCl_4 + 5\,H_2O$.

Beim Auflösen des Platins im Königswasser erhält man **Platinchlorwasserstoffsäure** $PtCl_4\,2\,HCl$, welche zumeist als Platinchlorid bezeichnet wird. Sie krystallisiert mit $6\,H_2O$; ist dunkel-rothbraun, zerfließlich, leicht löslich im Alkohol und Äther. Mit Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium bildet sie unlösliche Salze, ebenso mit zahlreichen organischen Basen.

---

[1]) Phot. Corr. 1896, Nr. 435, 592.

[2]) Phot. Corr. 1899, S. 109.

[3]) Platintonbad für Chlorsilber-Gelatinepapier von A. Stieglitz (Eders Jahrbuch 110). A) 90 Kaliumoxalat, 45 Kaliumphosphat, 1000 H_2O. B) 1 Kaliumplatinchlorür, 20 H_2O. — Man mischt vor dem Tonen 3 A) 2 Wasser und 1 B). Das Bild hält sich eine Stunde — Färbung dauert 1—2 Minuten. Es resultiert Sepiaton. Für schwarze Töne kommen einige Cubikcentimeter einer gesättigten Bleinitratlösung dazu.

[4]) 2 Palladiumchlorür, 1 Chlornatrium und 1000 H_2O, 200 Essigsäure; tont schnell schwarz, gibt aber gelbliche Weißen.

[5]) 1—2 *g* Iridium-Kaliumchlorid in 1000 H_2O, man säuert an. Ton ähnlich wie mit Gold.

[6]) 1—2 Ammonium-Osmiumchlorür und 20 Essigsäure in 1000 H_2O. Die Bilder werden sepiafarben, später in den Halbtönen himmelblau. Mit mineralischen Säuren erhält man violette Weißen.

[7]) P. Mercier: Bull. de la Soc. Franc. 52 und Phot. Nachrichten 1890. Nr. 12, S. 188.

[8]) z. B.: 20 NaCl, 10 zweifach weinsaures Natrium, 300 H_2O werden auf 49—53° C. erwärmt, 5—7 *cm*³ einer 10%igen Platinchloridlösung zugegossen und sofort auf 1600 *cm*³ verdünnt.

Digitized by Google

Wird eine Lösung dieses Platinchlorids auf Papier aufgetragen, so macht sich im Lichte zunächst ein Ausbleichen bemerkbar, indem das intensiv gelb gefärbte Chlorid in das hellere, rothe Platinchlorür übergeht; wird die Insolation fortgesetzt, so schwärzen sich die belichteten Stellen unter Abscheidung von metallischem Platin. Dieser Reductionsprocess geht umso rascher vor sich, je leichter die gleichzeitig angewendete, organische Substanz oxydierbar ist. Bei Gegenwart von Oxalsäure oder Ameisensäure tritt die Schwärzung weitaus früher ein, als wenn nur Cellulose allein als oxydierbare Substanz vorhanden ist.

Verwendet man Platinoverbindungen, so tritt kein Ausbleichen, sondern direct die Reduction zu metallischem Platin ein; jedoch schon vor der sichtbaren Schwärzung scheint bereits eine Veränderung des Oxydulsalzes stattgefunden zu haben, da die belichteten Stellen die Fähigkeit erlangt haben, durch organ. Eisenoxydulsalze leichter reduciert zu werden, als die nicht belichteten.[1])

Die Platinsalze zeigen eine zu geringe Lichtempfindlichkeit, um zur directen Bildererzeugung verwendet werden zu können, daher in der Platinotypie als eigentliche lichtempfindliche Substanz ein Eisensalz, das Ferrioxalat, Verwendung findet.

Collodionnegative können mittelst Platinsalzlösungen verstärkt werden.[2]) Bei Gelatinenegativen stellt sich diesem Verstärkungsprocesse die Eigenschaft der Gelatine, durch Platinsalze unlöslich und undurchdringlich zu werden, entgegen. Willis führte das schwarze Silberbild durch Behandlung mit Ferrioxalat in ein weißes Bild von Silberoxalat über und behandelt dasselbe nach dem Waschen mit Kaliumplatinchlorür, wobei Silberplatinchlorür entsteht: $C_2O_4Ag_2 + PtCl_2\,2KCl = PtCl_2\,2AgCl + C_2O_4K_2$; das Silberplatinchlorürbild wird mit dem Eisenoxalatentwickler übergossen und dadurch das ganze Silber sowie ein Theil des Platins abgeschieden.

Kaliumplatinchlorid $PtCl_4\,2KCl$ wird aus einer nicht zu verdünnten Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure durch Zusatz von KCl gefällt. — Das **Natriumplatinchlorid** $PtCl_4\,2NaCl + 6H_2O$ ist im Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Es findet in der Platinotypie als Zusatz zur Präparation Verwendung, um härtere Copien zu erhalten; es bildet sich Kaliumplatinchlorid, welches durch die Ferrioxalatlösung gelöst wird.

Kaliumplatincyanür oder Platinocyankalium $Pt(CN)_3\,2CNK$ und Silbernitrat auf Papier aufgetragen, färben sich im Lichte tief violett; bei Gegenwart von Quecksilberchlorid lässt sich der Lichteindruck durch Ammoniak in tiefschwarzer Farbe hervorrufen: wahrscheinlich erleidet das Kaliumplatincyanür eine Reduction, der zufolge Silber- und Quecksilbersalze zersetzt werden; letzteres z. B. unter Bildung von Quecksilberchlorür, welches mit Ammoniak das schwarze Dimercurammoniumchlorid gibt.

Kaliumplatincyanür wird durch Mischen einer Lösung von Platinchlorid und Cyankalium erhalten.

---

[1]) Die Platinotypie von J. Pizzighelli und Baron Hübl 1883, S. 7.
[2]) Eder und Toth: Phot. Corr. Bd XII. 1875, S. 237.

Digitized by Google

Platinamidverbindungen sind nach folgenden Formeln zusammengesetzt: $Pt(NH_3)_2R_2$, $Pt(NH_3)_2R_4$, $Pt(NH_3)_4R_2$, $Pt(NH_3)_4R_4$, wobei R Halogenatome (Cl) oder Säurereste bedeuten kann. Die Säurereste können durch Hydroxyl ersetzt werden und dann entstehen platinhaltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ Diplatosamin, ist fast so ätzend wie Kali; durch Erhitzen geht es in Platosamin $Pt(NH_3)_2O$ über.

Platinrückstände werden gesammelt und daraus das Platin durch Kochen mit Kaliumferroxalat (Eisenoxalatentwickler) gefällt.

Iridium.

Reines, compactes Iridium wird vom Königswasser nicht angegriffen. Eine Legierung von 1 Th. Iridium und 9 Th. Platin ist sehr hart, so elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin, ganz unveränderlich an der Luft und nimmt eine prachtvolle Politur an.

Die Verbindungen des Iridiums erinnern in ihren Eigenschaften wohl vielfach an jene des Platins, andererseits aber zeigen sie Ähnlichkeiten mit den Eisenverbindungen, was auf die Unbrauchbarkeit der Iridiumsalze für den Eisenprocess schließen lässt, was auch durch die Versuche von Pizzighelli und Hübl bestätigt wurde.

Tonbad mit Iridium nach Mercier: Dieses Bad liefert Töne, welche den im Goldbade enthaltenen ungefähr ähnlich sind. Man kann es bereiten, indem man 1—2 *g* Kaliumiridiumchlorid in 1 Liter destillierten Wasser löst und die Lösung wie gewöhnlich ansäuert. Die Silberdrucke tonen langsam in diesem Bade, aber die Weißen bleiben sehr rein, und man erhält sehr angenehme, zarte, violette Töne.

Ein anderes Recept lautet wie folgt: 1·5 *g* Iridiumkaliumchlorid, 0·15 *g* Natriumtartrat, 100 cm^3 Wasser; man kocht 2 Minuten lang und setzt hierauf zur Lösung 400 cm^3 Wasser und 10 *g* Essigsäure. Man erhält schwarzviolette Töne.

Osmium.

Es findet sich stets im Platinerz. Es bildet eine bläulichweiße, glänzende oder eine dichte, eisenschwarze Masse, welche Glas ritzt spec. Gew. = 22·48. Es ist unschmelzbar, da es vor dem Schmelzen noch verflüchtigt. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu dem eigenartig riechenden Osmiumtetraoxyd OsO_4, welches giftig wirkt. Osmiumchlorür $OsCl_2$ bildet ein für Tonungszwecke verwendbares Doppelsalz: Osmiumammoniumchlorür. Mercier empfiehlt folgendes Tonbad für sepiabraune Töne: 1·5 Osmiumammoniumchlorür, 0·1 *g* Kaliumosmiat K_2OsO_4, 15 *g* Essigsäure,[1]) 1000 cm^3 Wasser.

Das von Mercier unter dem Namen „Virage Tricolor" in den Handel gebrachte Salz ist ein Pulver, welches hauptsächlich aus **Chlorosmiumammonium** und Essigsäure besteht. Dasselbe wird in der bestimmten Menge Wasser gelöst und kann sofort gebraucht werden. Badet man hierin einen gewaschenen Silberdruck auf Arrowroot- oder Albuminpapier, so nimmt er zunächst einen braunen Ton an. Nach einiger Zeit jedoch färben sich die Halbschatten azurblau. Bringt man die Abdrücke jetzt in Fixiernatron, so tonen sie darin weiter. Man erhält schließlich Bilder, welche in den tiefsten Schatten sienabraun und in den Halbschatten azurblau sind, und dadurch eigenthümlich wirken.

Auf Aristopapier wirkt das Bad etwas anders. Unterbricht man die Wirkung des Bades in dem Stadium, welches in etwa einer Viertelstunde erreicht ist, so erhält man das Blau der Halbschatten sehr stark ausgeprägt.

---

[1]) Bei Verwendung von Mineralsäuren ist der vom Osmiumtonbade gelieferte, schließliche Ton nicht blau, sondern violett, und dieser Ton erstreckt sich bis in die Weißen des Druckes.

Digitized by Google

Die tiefsten Schatten sind dagegen nicht braun, sondern olivengrün. Lässt man das Tonbad etwas länger wirken, so erhält man sehr tiefblaue Bilder, welche fast besser wirken, als Platinbilder.

Diese Aristobilder dürfen übrigens zwischen Tonen und Fixieren nicht gewaschen werden. Geschieht dies, so werden sie durch das Fixiernatron sehr stark geschwächt und erhalten einen mehr neutralen Ton.

Versuche Liesegangs, ein Tonfixierbad mit diesem Salze herzustellen, hatten keinen Erfolg. Liesegang machte dabei die Beobachtung, dass das Osmiumsalz selbst bei sehr starker Verdünnung die Lösung des unterschwefligsauren Natrons intensiv carminroth färbt; ein Niederschlag entsteht nicht. Wahrscheinlich wird sich diese charakteristische Reaction des Metalls in der qualitativen Analyse verwenden lassen. [1])

Palladium.

Palladium ist in den Platinerzen enthalten und findet sich auch in den Golderzen Brasiliens. Es ist dem Silber an Farbe und Glanz sehr ähnlich; beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an. Es löst sich in Salpetersäure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und wird durch Eisenvitriol daraus gefällt.

Palladiumchlorür $PdCl_2$ bildet eine braune, hygroskopische Masse. Es lässt sich ebensogut wie Platinchlorür zur Herstellung von Bildern verwenden; dieselben zeigen eine sepiabraune Farbe und charakterisieren sich dadurch, dass die tiefsten Schatten bei längerer Belichtung nach der Entwicklung heller erscheinen, als die dunklen Mitteltöne, so dass die Bilder wie solarisiert aussehen. Eine weitere Eigenthümlichkeit der Palladiumbilder ist die, dass sie sich in einem Goldbade unter Annahme einer violetten Farbe sehr rasch tonen, wobei die frühere der Solarisation ähnliche Erscheinung wieder verschwindet. Gemenge von Palladium- und Platinchlorür geben den Bildern eine von braun bis braunschwarz variierende Farbe.

In der Photographie verwendet man Kaliumpalladiumchlorür $PdCl_2\,2\,KCl$. Es ist dies ein bräunliches, im durchfallenden Lichte grünes Salz.

Das Kaliumpalladiumchlorür (1 : 10), einem mit Ferrioxalatdoppelsalz präparierten Papiere einverleibt ($^1/_{10}$—$^1/_5$), erzeugt helle, braune Töne, wenn selbes vollkommen trocken copiert wird [1]) (Hübl). Die braunen Bilder enthalten lediglich nur Platin, da ja das Palladium im Salzsäurebad gelöst wird.[2])

Tonbad mit Palladium nach Mercier: Eine Lösung von 2 *g* Palladiumchlorür in 1 Liter destilliertem Wasser, welcher 20 cm^3 Essigsäure zugesetzt werden, tont die damit behandelten Silberdrucke schnell bis zu Schwarz; aber das Papier nimmt dabei einen gelben Ton an, den man zwar durch Behandlung mit Ammoniaklösung (5 : 100 Wasser) theilweise beseitigen kann, der aber nach dem Fixieren mehr oder weniger wieder zum Vorschein kommt und dem Aussehen der Abdrücke schadet.

Neben Platin, das früher zum Verstärken der Collodionnegative vielfach angewendet wurde, wird Palladiumchlorür zum Tonen der Silberdrucke empfohlen.[3])

---

[1]) Von R. E. Liesegang: Das Osmiumtonbad. Phot. Archiv 1890, S. 170

[2]) Sepiabilder mit Palladiumsalzen: 4 cm^3 Platinlösung 1 : 6, 6 cm^3 Natriumeisenlösung 1 : 2, 1 cm^3 Kaliumpalladiumchlorür 1 : 8. Vorpräparation mit Arrowroot. Copieren nur mit Hilfe des Photometers und bei gutem Lichte.

[3]) Tonverfahren mit Palladium. Liesegangs Photographisches Archiv 1890, S. 145.

Digitized by Google

Die Abdrücke erhalten damit einen schönen Sepiaton und haben, selbst auf gewöhnlichem Salzpapier gedruckt, große Ähnlichkeit mit Kupferstichen.

Frank P. Perkins gibt[1]) folgendes Verfahren an:

Man verdünnt einen Theil der im Handel befindlichen Palladiumchlorürlösung mit zehn Theilen destilliertem Wasser, gießt eine kleine Portion dieser verdünnten Lösung in eine Mensur und setzt eine ganz geringe Menge Säure zu, indem man die Spitze eines Glasstabes in verdünnte Salpetersäure taucht und damit die Flüssigkeit umrührt.

Man fertigt einen Abdruck auf gesilbertem, nicht albuminiertem Papier, wobei man viel dunkler, als dies gewöhnlich mit Albuminpapier nöthig ist, copiert und wäscht erst gründlich mit Wasser, dann im Wasser, dem ein wenig Kochsalz zugesetzt wurde, hierauf wieder in reinem Wasser. Man legt nun den rothbraunen Druck auf eine reine Glasplatte und streicht vorsichtig mit einem Glasstabe darüber, um die überschüssige Feuchtigkeit wegzunehmen. Vorher hat man sich eine Art Pinsel angefertigt, indem man ein Stück Watte am Ende eines Holzstäbchens festbindet. Diesen Pinsel taucht man in die Palladiumlösung und geht damit nach allen Richtungen über den Druck; man lässt die Lösung ein paar Secunden einwirken und wiederholt dann die Operation. Wie sich die Farbe des Bildes ändert, trägt man mehr Lösung solange auf die tiefsten Schatten auf, bis das Bild in der Durchsicht betrachtet, nirgends mehr eine rothe Stelle erkennen lässt; man lasse den Umwandlungsprocess langsam vor sich gehen und befördere ihn höchstens durch zeitweises, vorsichtiges Betupfen mit dem Pinsel; dann lässt man zuerst einen ganz schwachen Wasserstrom über den Druck fließen und wasche ihn nachher bei zwei- bis dreimaligem Wasserwechsel aus. Der größte Theil des sauren Bades wird hierdurch vom Bilde beseitigt. Der Abdruck wird nunmehr in folgendes Bad gelegt: 30 *cm*³ gesättigte Fixiernatronlösung, 240 *cm*³ Wasser, 2—3 Tropfen Ammoniak. Nach dem Fixieren wird das Bild gründlich gewaschen.

Liesegang verwendete zu diesen Versuchen zuerst Whatman-Papier, später gesilbertes phot. Rohpapier. Zum Salzen wurde folgendes Bad verwendet: 6 *g* Chlorammonium, 2 *g* Gelatine, 960 *cm*³ Wasser; Silberbad 1 : 8 wird mittelst Pinsel zweimal aufgetragen.

Kelly und Humley empfehlen folgendes Tonbad: 5 *g* Kaliumpalladiumchlorür, 50 *g* Kochsalz, 60 Citronensäure, 1200 Wasser. Das Bad gibt sepiabraune bis schwarze Töne.

Palladiumchlorid $PtCl_4$ entsteht beim Auflösen von Palladium im Königswasser, zersetzt sich aber beim Eindampfen in Chlorür und Chlor.

Rhodium begleitet mitunter Gold und Platin in sehr geringer Menge. Es ist silberweiß, metallglänzend, noch strengflüssiger als Platin und ist selbst im Königswasser unlöslich. Nur durch Zusatz von Rhodium zu Glanzgold erhält man auf Porzellan eine festhaftende, feuerbeständige Verbindung. Es ist das kostbarste Edelmetall. Schließt man Rhodium mit Chlornatrium und Chlorgas auf, so erhält man eine lösliche Masse, deren Lösung mit Soda lehmgelbes Rhodiumhydroxyd $Rh(OH)_3$ gibt. Letzteres löst sich in Salpetersäure und gibt ein Rhodiumchlorid $RhCl_3 + 4H_2O$, dunkelrothe, zerfließliche, im Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Mercier erhielt mit Rhodiumnatriumchlorid schlechte, gelbliche Töne, während Sellon mit Rhodiumchlorid braune Töne erhielt.

Ruthenium ist dem Iridium ähnlich, oxydiert sich aber leichter und verhält sich diesbezüglich wie Osmium. Man kennt ein Chlorür $RuCl_2$, Trichlorid $RuCl_3$ und Tetrachlorid $RuCl_4$. Tonbäder mit Ruthenium und Rhodium geben nach Mercier nur einen gelblichen Ton, so dass die Abdrücke vor und nach dem Tonen bezüglich der Färbung wenig Unterschied zeigen.

---

[1]) In „Photography".

Digitized by Google

Atomgewichte der Elemente.

O = 16.

Nach den Beschlüssen der Atomgewichts-Commission der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Aluminium	Al	27·1	Kadmium	Cd	112	Sauerstoff	O	16·00
Antimon	Sb	120	Kalium	K	39·15	Scandium	Sc	44·1
Argon	A	40?	Kobalt	Co	59	Schwefel	S	32·06
Arsen	As	75	Kohlenst.	C	12·00	Selen	Se	79·1
Baryum	Ba	137·4	Kupfer	Cu	63·6	Silber	Ag	107·93
Beryllium	Be	9·1	Lanthan	La	138	Silicium	Si	28·4
Blei	Pb	206·9	Lithium	Li	7·03	Stickstoff	N	14·04
Bor	B	11	Magnesium	Mg	24·36	Strontium	Sr	87·6
Brom	Br	79·96	Mangan	Mn	55·0	Tantal	Ta	183
Caesium	Cs	133	Molybdän	Mo	96·0	Tellur	Te	127
Calcium	Ca	40	Natrium	Na	23·05	Thallium	Tl	204·1
Cerium	Ce	140	Neodym	Nd	144?	Thorium	Th	232
Chlor	Cl	35·45	Nickel	Ni	58·7	Titan	Ti	48·1
Chrom	Cr	52·1	Niobium	Nb	94	Uran	U	239·5
Eisen	Fe	56·0	Osmium	Os	191	Vanadin	V	51·2
Erbium	Er	166?	Palladium	Pd	106	Wasserst.	H	1·01
Fluor	F	19	Phosphor	P	31·0	Wismut	Bi	208·5
Gallium	Ga	70	Platin	Pt	194·8	Wolfram	W	184
Germanium	Ge	72	Praseod.	Pr	140?	Ytterbium	Yb	173
Gold	Au	197·2	Quecksil.	Hg	200·3	Yttrium	Y	89
Helium	He	4	Rhodium	Rh	103·0	Zink	Zn	65·4
Indium	In	114	Rubidium	Rb	85·4	Zinn	Sn	118·5
Iridium	Ir	193·0	Ruthenium	Ru	101·7	Zirkonium	Zr	90·6
Jod	J	126·85	Samarium	Sa	150?			

Digitized by Google

Alphabetisches Register.

Abschwächen von Copien 206.
Abschwächen von Negativen 187.
Abschwächer 63.
Acetylen 83.
Äther 155.
Äquivalenz 15.
Affinität 13.
Alabaster-Flüssigkeiten 165.
Alaun 1, 71.
Alaunfixierbad 123.
Albertypie 223.
Albuminpapier 94, 97, 258.
Albuminprocess 92, 249.
Algraphie 170.
Alkalimetalle 95.
Allotropie 34.
Aluminate 171.
Aluminium 169.
Aluminium-Verbindungen 171—173.
Amalgame 157.
Amalgamationsprocess 238.
Ametalle 8, 32.
Ammoniak 19, 47.
Ammonium 107.
Ammoniumverbindungen 107—110.
Amorphe Kohle 82.
Analyse 1.
Anastatischer Druck 150.
Anhydride 23.
Anilindruck 215.
Anthion 100.
Anthrakotypie 226.
Antichlor 115.
Antimon 79.
Antimon-Verbindungen 79—80.
Argon 57.
Aristopapier 92, 252, 260.
Arsen 79.
Arsen-Verbindungen 79.
Atom 9.
Atomgewicht 4, 9.
Atomlehre 9.
Ätzen auf Stein 45.
Ätzflüssigkeit für Kupfer 272.
Ätzkali 95.
Ätzmanier 95.
Ätznatron 111.
Aurate 279.
Ausbleichen der Copien 128.
Auscopierprocesse 256.
Auswaschen der Copien 128.
Autographie 94.
Autographietinte 45.
Autotypie 42, 95, 105, 222.

Baryum 133.
Baryum-Verbindungen 133—134.
Basicität 23.
Beize 171.
Belichtungsprocesse beim nassen Collodionverfahren 269.
Belichtungsprocesse bei Silbercopierverfahren 256.
Belichtungsprocesse bei Trockenplatten 264.
Berlinerblau 184.
Beryllium 169.
Blausäure 84.
Blei 234.
Blei-Verbindungen 234 bis 237.
Bleichsalze 69.
Bleiverstärkung 187, 235.
Bleiweiß 236.
Blitzpulver 98, 100, 146, 169.
Blutkohle 82.
Blutlaugensalz, gelbes 184.
Blutlaugensalz, rothes 185.
Bor 80.
Borax 131.
Borsäure 80.
Brom 70.
Bromammonium 109.
Bromsilberdrucke, tonen 229.
Bromsilber-Emulsion 91.
Bromsilbergelatine-Emulsion 250, 263.
Bronze 231.

Cadmium 154.
Cadmium-Verbindungen 155 bis 157.
Calcinieren 28.
Calcium 135.
Calciumcarbid 136.
Calcium-Verbindungen 135 bis 137.
Callitypie 190.
Calomel 163.
Cäsium 107.
Celloidinpapier 92, 252, 260.
Cer 175.
Chemie 2, 15.
Chemische Gleichungen 12.
Chlor 67.
Chlorbrom-Emulsion 261.
Chlorkalk 69, 136.
Chlorsäuren 69—70.
Chlorsilbercollodium 260.
Chlorsilbergelatine-Emulsion 261.
Chlorverbindungen 68 bis 69.
Chlorwasser 68.
Chlorwasserstoff 68.
Chlorwasserstoff-Goldchlorid 281.
Chlorgold 281.
Chlorschwefel 70.
Chrom 202.
Chromalaun 203.
Chromatalbumin 42, 224.
Chromate 204.

Digitized by Google

Chromatbäder, alte 213.
Chromatgelatine 212.
Chromatphotographie215.
Chromotypographie 95.
Chromsäure-Verbindungen 203—211.
Chrom-Verbindungen 202 bis 203.
Chrysotypie 189.
Coaks 82.
Collodion 41.
Collodion-Emulsionen251.
Collodionverfahren 91, 249.
Colloide 85.
Constitutions-Formeln 17.
Copierverfahren mit Bleisalzen 236.
Crownglas 144.
Cuprotypie 277.
Cyanide 84.
Cyankalium 104.
Cyanotypie 186, 189.
Cyan-Verbindungen 84.
Cyan-Verbindungen des Eisens 182—188.

Daguerreotypprocess 158, 248.
Depotplatte 87.
Dialyse 85.
Diamant 80.
Diapositive 92, 218, 263.
Dichromate 204, 208.
Dithionsäure 64.
Doppelsalze 28.
Doppelwasserglas 132.
Dreifarbendruck 95, 253.
Druckerschwärze 82.
Druckfarbe 82.
Druckgalvano 90.
Dunkelkammerfenster144.
Duplicatnegative 225.

Eau de Javelle 69.
Eau de Labarraque 69.
Edelsalz 129.
Einfache Übertragung 218.
Eisen 177.
Eisen-Verbindungen 177 bis 188.
Eisenchlorid 181.
Eisenentwickler 179.
Eisenoxydulammon, schwefelsaures 179.
Eisenvitriol 180.
Eiweißchromatverfahren 224.
Elektroden 86.
Elektrolyse 86.
Elektrometallurgie 86.
Elekrotypie 90.
Elemente 4.
Emailbilder 145.
Emailfarben 145, 225.
Emailphotographie 188, 225.
Emailverfahren 42.
Entwicklung, chemische 91, 269.
Entwicklung der Photographie mit Silbersalzen 246.
Entwicklung, physikalische 91, 269.
Entwicklungspapier 92, 260, 263.
Entwicklungsprocesse260.

Farbendruck 94.
Fensterbilder 218.
Ferricyankalium 185.
Ferricyansilber 186, 188.
Ferrocyanuran 187, 229.
Ferroferridcyanid 186.
Ferrotypie 93, 98, 178.
Feuerfestmachen 106.
Fixierbäder 99, 104, 118, 120.
Fixiernatron 115.
Fixiernatronzerstörung67.
Fixierprocesse 117.
Fixiersalz 115.
Flachdruck 43.
Flintglas 143.
Fluor 73.
Fluoride 19.
Fluorverbindungen 74 bis 77.
Fluorwasserstoff 74.
Flussäure 18, 74.
Flussmittel 145, 225.
Formeln, chemische 10, 28.
Frankfurterschwarz 82.

Gallium 173.
Galvanographie 89.
Galvanokaustik 89.
Galvanoplastik 87, 90.
Gaskohle 82.
Gefärbte Gläser 144.
Gelatine-Emulsionen 92.
Germanium 86.
Gips 135.
Gipsolution 135.
Glanzweiß 134, 153.
Glas 143.
Glasdruck 223.
Glasgallen 137.
Glaskitt 145.
Glasplatten 144.
Glastinte 145.
Glaubersalz 111.
Gleichungen,chemische12.
Glyphographie 89.
Gold 278.
Goldbäder, alkalische 288.
Goldbäder, neutrale 287.
Goldbäder, saure 287.
Goldchlorid 281.
Goldchloridkalium 282, 283.
Goldchloridnatrium 282.
Goldfällungen 278.
Goldlegierungen 279.
Gold-Verbindungen 279 bis 286.
Graphit 81.
Gravierverfahren 94.
Grubengas 83.
Gummichromat 225.

Halogenwertigkeit 17.
Haloidsalze 24.
Haloidsäuren 24.
Heliographie 220.
Heliogravure 96, 181, 222.
Heliogravure lineare 226.
Helium 57.
Hochplatte 87.
Holsatiapapier 190.
Holzkohle 82.
Holzschnitt 93.
Hydrate 22.
Hydrazin 46.
HydrometallurgischerProcess 238.
Hydroxylamin 48.
Hydrüre 18.
Hygrometer 57.
Hygroskopisch 28.
Hypochlorite 69.

Illustrationszurichtung 218.
Indium 173.
Interferenz 159.
Iridium 297.
Isomerie 37.

Jod 71.
Jodammonium 109.
Jodide 19.

Digitized by Google

Jodierungen 154.
Jodierungssalze 156.
Jodsilber 267.
Jodstärkekleister 64.
Jodwasserstoffsäure 73.

Kalilauge 96.
Kalium 96.
Kaliumcyanid 104.
Kaliumhydroxyd 96.
Kaliummetabisulfid 99.
Kaliumnitrat 96.
Kaliumnitrit 96.
Kaliumpermanganat 194.
Kaliumpersulfat 100.
Kaliumphosphate 105.
Kaliumplatinchlorid 296.
Kaliumplatinchlorür 292.
Kalium-Verbindungen 96 bis 107.
Kaliwasserglas 106.
Kalkadern 137.
Kalklicht 33.
Kalkmilch 135.
Kalksinter-Zinkplatten 150.
Kalkstein 137.
Kältemischungen 83.
Kaolin 173.
Kienruß 81.
Kieselerde 85.
Kieselfluorwasserstoffsäure 86.
Kieselsäure 85.
Knallgas 33.
Knochenkohle 82.
Kobalt 192.
Kobalt-Verbindungen 192 bis 194.
Kohle, amorphe 82.
Kohlebilder 189.
Kohlendioxyd 83.
Kohlendisulfid 84.
Kohlenoxyd 83.
Kohlensäure 83.
Kohlenstoffgruppe 80.
Kohlenwasserstoff 83.
Königswasser 69.
Kreide 3.
Kreidefarbe 45.
Kreideverfahren 94.
Krystalloide 85.
Krystallwasser 28.
Künste, graphische 93.
Kupfer 270.
Kupfer-Verbindungen 271 bis 278.
Kupferdruck 93, 271.
Kupferoxydulglas 145.
Kupferstiche 34.
Kupfervitriol 273.

Lackfarben 171.
Lackmuspapier 24.
Lampenruß 82.
Landkarte 90.
Lanthan 174.
Laugenstein 55.
Legierungen 6.
Leimchromat 212, 217.
Leimtypie 90, 96, 222.
Letternmetall 234.
Leuchtstein 133.
Licht 155.
Lichtdruck 43, 93, 209, 223.
Lichthofbildung 264.
Lichtkupferdruck 261.
Lichtpausverfahren 188.
Lippmann'sche Photographie 158, 253.
Lithium 132.
Lithium-Verbindungen 132—133.
Lithographie 36, 93, 140, 170.
Luft, atmosphärische 57.
Luftfeuchtigkeit 57.

Magnesium 146.
Magnesium-Verbindungen 147.
Mangan 194.
Mangan-Verbindungen 194—202.
Maßanalyse 259.
Mattes Glas 74, 144.
Mattpapier 260, 261.
Mendelejef 28.
Mennige 235.
Mercurichlorid 164.
Messing 272.
Messingbad 88.
Messingüberzug 88.
Metallätzung 41.
Metalle 5, 86.
Metall-Legierungen 6.
Methan 83.
Molecüle 10.
Molybdän 226.
Molybdän-Verbindungen 226—227.
Mutterlauge 28.

Natrium 110.
Natriumsulfantimoniat 79.
Natriumsulfit 111.
Natriumthiosulfat 115.
Natrium-Verbindungen 110—117.
Natriumwasserglas 131.
Natronglas 143.
Natronlauge 110.
Naturgeschichte 1.
Naturkunde 1.
Naturlehre 1.
Naturselbstdruck 99.
Negativ 91, 248.
Negativfixierbäder 118.
Negativfixierbäder-Fällung 151.
Negativfixierprocesse 117.
Negativprocess 91.
Negativsilberbäder 267.
Negrographie 226.
Neodym 175.
Nichtmetalle 8.
Nickel 191.
Nickel-Verbindungen 191 bis 192.
Niob 175.
Nitroprussidnatrium 185.

Obernetter Copierprocess 277.
Objective 144.
Orthochromatische Platten 250, 264.
Osmium 297.
Oxyde 19.
Oxyde, säurebildende 21, 23.
Ozon 34.

Papier und Kaliumbichromat 215.
Pelletdruck 184, 191.
Periodisches System 28.
Pflanzenbilder 234.
Phosphor 77.
Phosphorige Säure 78.
Phosphorsäure 77.
Phosphor-Verbindungen 77—78.
Photoblockdruck 221.
Photochemigraphie 224, 226.
Photochlorid 254.
Photochromie 252.
Photo-Engravingverfahren 220, 221.
Photogalvanographie 90, 95.
Photogalvanotypie 90.
Photographie 14.

Digitized by Google

Photogravure 221.
Photolithographie 43, 94, 195, 210, 223.
Photolithophanie 222.
Photoxylographie 92, 260.
Physik 1.
Pigmentdruck 217.
Pigmentpapier 217.
Pigmentverfahren 93.
Platin 291.
Platinbad 173.
Platinchlorid 295.
Platinmohr 291.
Platinotypie 160, 166, 190, 229.
Platinrückstände 297.
Platinschwamm 291.
Platinwasserstoffchlorid 295.
Pockenbildung 127.
Positivfixierbäder 125.
Positivprocesse 92.
Positiv-Silberbad 258.
Pottasche-Entwickler 106.
Praseodym 175.
Pretsch-Methode 220.
Protalbinpapiere 92, 252.
Pyroschwefelsäure 62.

Quecksilber 157.
Quecksilber-Verbindungen 157—169.

Rapid-Entwickler 15.
Reduciersalz 50.
Reduction 17.
Relief-Verfahren 219.
Rembrandt-Papiere 92, 206, 252, 258.
Reproductions-Verfahren 94.
Reste 16.
Rhodanaluminium 172.
Rhodanammonium 109.
Rhodankalium 105.
Rhodium 299.
Rhodium-Verbindungen 299.
Rosettenkupfer 272.
Rubidium 107.
Rückstände, photographische 55.
Ruß 11.
Ruthenium 299.

Salmiak 108.
Salmiakgeist 47.
Salpeter 97.
Salpetersäure 26, 39.
Salpetersäure, rothe 40.
Salze 26.
Salzbenennungen 24.
Salzbildung 23, 26.
Salzsaures Hydroxylamin 48.
Salzsäure 4, 18, 26, 69.
Samarium 169.
Sammeln der Rückstände 270.
Sandellplatten 264.
Sauerstoff 33.
Sauerstoffsalze 24.
Sauerstoffsäuren 23.
Sauerstoffüberträger 216.
Sauerstoff-Verbindungen 19, 20.
Sauerstoffwertigkeit 17.
Säureanhydride 23.
Säuren 23.
Scandium 174.
Schlipp'sches Salz 79.
Schmirgel 171.
Schneeweiß 153.
Schwefel 58.
Schwefelammonium 108.
Schwefelcyanammonium 105.
Schwefelcyankalium 105.
Schwefeldioxyd 59, 60.
Schwefelkalium 98.
Schwefelkohlenstoff 84.
Schwefelleber 98.
Schwefelnatrium 111.
Schwefelsäure 26, 60.
Schwefeltonung 35, 126.
Schwefeltrioxyd 60.
Schwefel-Verbindungen 58—65.
Schwefelwasserstoff 64.
Schwefelwasserstoffwasser 64.
Schweflige Säure 59.
Sel d'or 280.
Selen 65.
Sensibilisator 250.
Silber 238.
Silberalbuminat 256.
Silberbromid 261.
Silberbromür 261.
Silberchlorid 254.
Silberchlorür 254.
Silbercopierverfahren 256.
Silberhaloidsalze 253.
Silbernitrat 240.
Silberoxydammoniak-Emulsion 263.
Silberrückstände 270.
Silber-Verbindungen 238 bis 271.
Silicate 85.
Silicium 85.
Siliciumchlorid 86.
Siliciumdioxyd 85.
Siliciumfluorid 86.
Silicium-Verbindungen 85 bis 86.
Siliciumwasserstoff 86.
Similigravure 222.
Soda 131.
Solarisation 263.
Solenhofer Kalkstein 137.
Spanisches Schwarz 82.
Stahldruck 93.
Stahlstich 93.
Staubverfahren 225.
Steindruckrecepte 45.
Steinheliogravure 182.
Stereotypien 88.
Stickstoff 33, 38.
Stickstoffdioxyd 38.
Stickstoffoxydul 39.
Stickstoffpentoxyd 38.
Stickstofftrioxyd 38.
Stickstoff-Verbindungen 38—58.
Stickwasserstoffsäure 46.
Stilographie 89.
Stöchiometrie 12.
Strass 144.
Strontium 134.
Strontiumsulfat 135.
Strontium-Verbindungen 134—135.
Structurformeln 17.
Sublimat 164.
Substitutions-Producte 83.
Sulfate 62.
Sulfide 19.
Stulfite 24.
Sulfocyanate 84.
Sulfosäure 64.
Synthese 1.

Tantal 175.
Telektroskope 66.
Tellur 67.
Thallium 174.
Thalliumflintglas 144.
Thalliumglas 174.
Thallium-Verbindungen 174—175.
Thierkohle 82.

Digitized by Google

Thioschwefelsäure 62.
Thiosulfate 65.
Thon 173.
Thor 175.
Thulium 169.
Tiefdruck 41, 87, 90.
Tintenbilder 190.
Titan 174.
Tonbäder 127.
Tonungsprocess 288.
Tusche 45, 82.

Überchlorsäure 40.
Überdruckfarbe 224.
Übermangansaures Kalium 194.
Übertragungsprocess 218.
Überschwefelsäure 63.
Ultramarin 173.
Umdruck 41.
Umdruckfarbe 46.
Umdruckpapier 223.
Undulationstheorie 155.
Unterchlorige Säure 69.
Unterschweflige Säure 62.
Unterschwefligsaures Natrium 115.
Uran 228.
Urancollodion 230.
Uran-Verbindungen 228 bis 230.
Uranverstärker 229.
Uranylbromidpapier 230.

Valenz 15.
Vanadin 175.
Vanadinsäure 176.
Vanadin-Verbindungen 175—177.
Verbindungen, chemische 2, 7, 10.
Verkupfern 88.
Vermessingen 88.
Vernickeln 88.
Versilbern 128, 145.
Verstählen 88.
Verstärkung 103, 163.
Verstärkung von Negativen 163.
Verwittern 28.
Verzögerer 101.

Wasser 9, 35.
Wasserglas 131.
Wasserstoff 32.
Wasserstoffhyperoxyd 37.
Wasserstoffwertigkeit 17.
Wellen, stehend 159.
Weinrebenschwarz 82.
Wertigkeit 15.
Willis-Anilindruck 215.
Wismut 237.
Wismut-Verbindungen 237—238.
Wolfram 227.
Wolfram-Verbindungen 227—228.
Woodburydruck 219.
Wothlytypie 230.

Ytterbium 174.
Yttrium 174.

Zauberphotographien 165.
Zink 147.
Zinkätzung 41, 44.
Zinkhochätzung 42, 95.
Zinkstaub 151.
Zink-Verbindungen 148 bis 154.
Zinn 230.
Zinnbromür-Milchsäurepapier 234.
Zinnober 157.
Zinn-Verbindungen 231 bis 234.
Zirkon 175.
Zirkonlicht 175.

Correctur:

Seite 269, 2. Absatz von unten, statt „sichtbares“ = „unsichtbares“ (latentes Lichtbild).

Seite 41, Fussnote [2]) statt „3. Hochdruck“ = „3. Flachdruck“.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

CHEM

Digitized by Google